



ORGANİK KİMYADA TEORİK YÖNTEMLER

DERS NOTLARI

**MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORGANİK KİMYA PROGRAMI**

DOÇ. DR. SAFİYE (SAĞ) ERDEM

MART 2007

İÇİNDEKİLER:

İÇİNDEKİLER.....	I
GİRİŞ.....	IV
BÖLÜM I. VALANS BAĞ TEORİSİ (VB).....	1
I.1 sp^3 HİBRİTLEŞMESİ	2
I.2. sp HİBRİTLEŞMESİ.....	4
I.3. sp^2 HİBRİTLEŞMESİ	5
I.4. HİBRİT ORBİTALLER VE VSEPR TEORİ.....	5
I.4.1. d HİBRİT ORBİTALLERİ	6
I.4.2. ÇOKLU KOVALENT BAĞLAR.....	8
I.5. REZONANS TEORİSİ.....	11
I.6. BAĞ ENERJİLERİ, BAĞ UZUNLUKLARI VE DİPOLLER.....	13
BÖLÜM II. MOLEKÜLER ORBİTAL TEORİSİ	17
II.1. KUANTUM KİMYASI	17
II.1.1. HİDROJEN ATOMU.....	19
II.1.2. HİDROJEN MOLEKÜLÜ.....	20
II.1.3. LINEAR COMBINATION OF ATOMIC ORBITALS (LCAO)....	21
II.2. HÜCKEL YAKLAŞIMLARI	25
II.2.1. π YAKLAŞIMI.....	29
II.2.1.1. PROPENİL RADİKALİ	30
II.2.1.2. EŞÇARPAN METODU.....	36
II.2.1.3. DELOKALİZASYON ENERJİSİ.....	41
II.2.1.4. SİKLOPROPENİL RADİKALİ.....	44
II.2.2. HÜCKEL KURALI.....	49
II.2.3. FROST ÇEMBERİ.....	51
II.2.4. ALTERNANT – NONALTERNANT SİSTEMLER.....	53
II.2.5. HMO TEORİSİNİN GENEL KURALLARI.....	53

II.2.6. “PAIRING” (EŞLEŞME) TEOREMİ.....	55
II.3. MO HESAPLARININ KULLANIM ALANLARI	55
II.3.1 YÜK YOĞUNLUĞU (CHARGE DENSITY).....	55
II.3.2. BAĞ MERTEBESİ (BOND ORDER).....	57
II.3.3. SERBEST VALANS İNDEKSİ (FREE VALANCY INDEX).....	58
II.4. HETERO ATOMİK MOLEKÜLLER.....	59
II.4.1. PİRİDİN.....	59
II.4.2. PİROL.....	61
II.5. GENİŞLETİLMİŞ HÜCKEL METODU (EH).....	62
II.5.1. MULLIKEN POPULASYON ANALİZİ.....	67
II.5.2. İNDİRGENMİŞ POPULASYON ANALİZİ.....	69
II.5.3. GROSS AO POPULASYONLARI.....	69
BÖLÜM III. PERTÜRBASYON MOLEKÜLER ORBİTAL (PMO)	
TEORİSİ	71
III.1. GİRİŞ VE KAVRAMLAR.....	
III.2. REAKTİFLİK	
III.3. ÖRNEK UYGULAMALAR.....	
BÖLÜM IV. ORBİTAL SİMETRİSİ VE REAKSİYONLARA	
UYGULAMALARI.....	79
IV.1. SİMETRİ ELEMANLARI VE SİMETRİ İŞLEMLERİ.....	79
IV.2. ORBİTAL SİMETRİSİ.....	80
IV.3. WOODWARD-HOFFMANN YAKLAŞIMLARI.....	81
IV.4. PERİSİKLİK REAKSİYONLAR.....	82
IV.4.1. ELEKTROSİKLİK REAKSİYONLAR.....	82
IV.4.1.1. KORELASYON DİYAGRAMLARI.....	85
IV.4.1.2. HOMO-LUMO METODU.....	87
IV.4.1.3. ÖRNEK UYGULAMALAR.....	89
IV.4.2. SİKLO KATILMA REAKSİYONLARI.....	92
IV.4.2.1. HOMO-LUMO METODU.....	93
IV.4.2.2. KORELASYON DİYAGRAMLARI.....	97
IV.4.2.3. ÖRNEK UYGULAMALAR.....	98
IV.4.3. SİGMATROPİK REAKSİYONLAR.....	99
IV.4.3.1. HİDROJEN KAYMASI.....	100

IV.4.3.2. METİL KAYMASI.....	103
IV.4.3.3. ÖRNEK UYGULAMALAR.....	104
BÖLÜM V. KİMYADA SİMETRİ (GRUP TEORİSİ).....	
V.1. SİMETRİ İŞLEMLERİ VE MATRİS GÖSTERİMİ.....	
V.2. NOKTA GRUPLARI.....	
V.3. SİMETRİ VE DİPOL MOMENT.....	
V.4. SİMETRİ VE OPTİKÇE AKTİFLİK.....	
V.5. KARAKTER TABLOLARI.....	
KAYNAKLAR.....	

GİRİŞ

Organik kimya çok geniş bir yelpazeye sahiptir. Biyoloji, tıp, farmakoloji, malzeme bilimi, petrol mühendisliği ve kimya mühendisliği gibi daha pek çok bilim dalıyla ortaklaştığı konular vardır. Moleküler yapıların temel özelliklerinin çalışılması da organik kimya ile çok yakından bağlantılıdır.

Organik kimyaya genel olarak bakıldığında üç ana alana ayrılabilir.

1. Yapı (Structure)
2. Kimyasal Dinamik (Chemical Dynamics).
3. Sentez (Synthesis)

1. YAPI

Organik moleküllerin tarifi, moleküllerin geometrilerinin ve bağ yapılarının analizi ve tespit edilmesini sağlayan yöntemleri kapsar.

2. KİMYASAL DİNAMİK

Moleküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve bu özelliklerin birbirine dönüştürülmesi ile ilgilidir. Örneğin reaksiyon mekanizmaları bu alana dahildir.

3. SENTEZ

Kimyacıların bilinen ve varolan maddeleri kullanarak yeni maddeler bulmasına olanak sağlar.

Bu 3 alan da birbiriyle bağlantılıdır. Sentezleme kimyasal yapı ve dinamik konusundaki bilgilere dayanarak yapılır. Dinamik olayları yani reaksiyonların nasıl gerçekleştiğini anlamak ise molekül yapılarının iyi ve detaylı bilinip bilinmemesine bağlıdır. Bu nedenle organik kimyayı iyi anlamak ve bilmek demek her şeyden önce moleküllerin geometrilerini ve bağ yapılarını anlamak demektir. Bu bilgiler olmadan yalnızca hangi maddelerden hangi ürünlerin oluşacağını bilmek aslında olayı anlayarak öğrenmek değil ezberleyerek akılda tutmaya çalışmaktan öteye geçmemektedir.

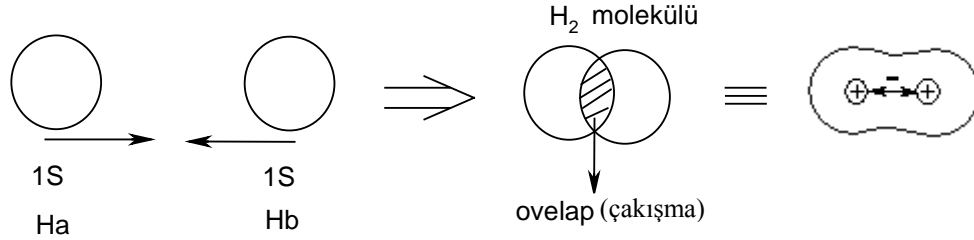
Bu derste organik moleküllerin ve tepkimelerin anlaşılmasında faydalı olabilecek kavramlar ve teoriler tanıtılacaktır. Umuyorum ki bu dersi aldıktan sonra organik kimyaya çok daha farklı bir gözle bakacaksınız. Genellikle organik kimya denince akla çok sayıda reaksiyon ezberlemek gelir. Bu derste ezberlemek yerine

olayları anlamaya yöneleceksiniz. Bu amaca yönelik olarak, kimyasal bağlar ve tepkimelerle ilgili aşağıdaki teoriler öğretilmektedir:

1. Valans bağ teorisi (Valance Bond Theory) VB
2. Moleküler orbital teorisi MO
3. Hückel MO teorisi
4. Perturbation MO teorisi PMO

BÖLÜM I. VALANS BAĞ TEORİSİ (VB)

2 H atomunun birbirine doğru yaklaştığını düşünelim. Öyle bir an gelir ki iki atomun elektron bulutları (orbitalleri) birleşir ve tek bir elektron bulutu haline gelir.



Bu çakışmadan dolayı 2 çekirdek arasındaki bölgede e⁻ yoğunluğu artar ve bunun yardımı ile 2 (+) yüklü çekirdek bir arada durabilir. Elektron yoğunluğunun çok olduğu bu bölge kovalent bir bağ gösterir.

*Orbitallerin çakışması ne kadar çoksa oluşan bağ o kadar kuvvetlidir.

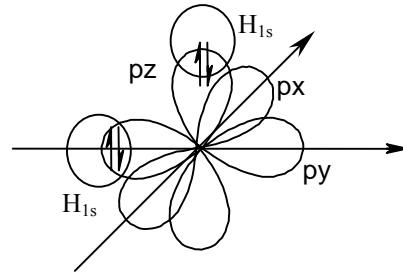
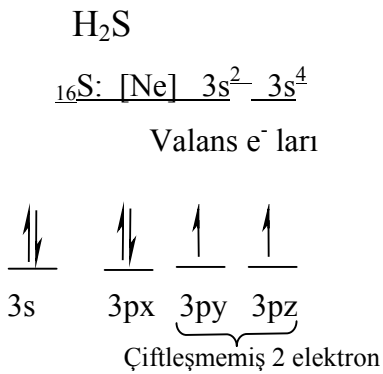
*Atom orbitallerinde çakışan bölge dışında bir değişiklik olmaz. Bağ yapan elektronlar çakışma bölgesinde bulunur diğerleri atomlar ayrı haldeyken neredelerse yine orda dururlar. Bu nedenle VB teorisinde elektronlar “lokalize” olmuştur.

*Orbitallerin çakışması bütün elektronlar çiftleşinceye kadar devam eder.

*Her atom oktet’ini tamamlar, yani asal gaz konfigürasyonuna benzer.

*Molekülün şekli çakışan orbitallerin geometrik oryantasyonu ile ortaya çıkar.

Örnek:

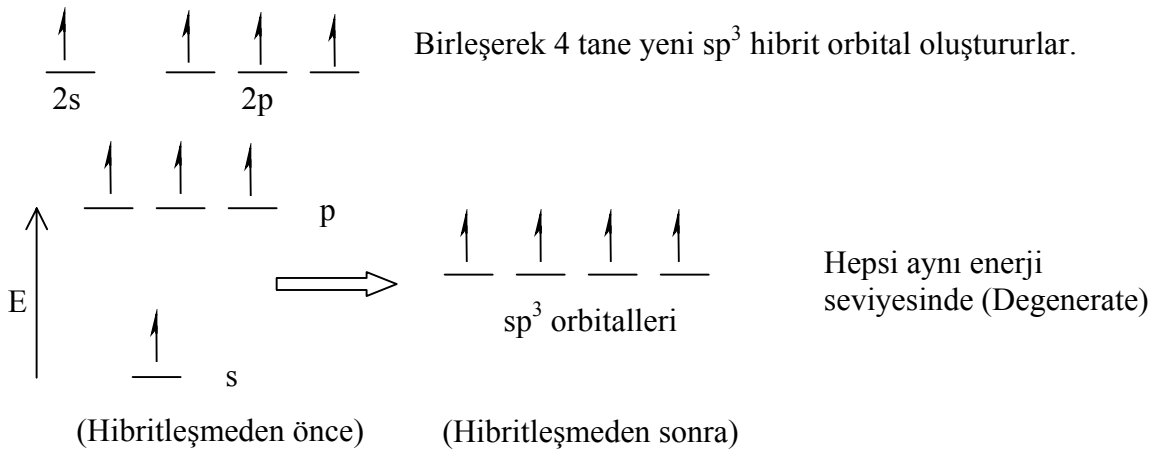
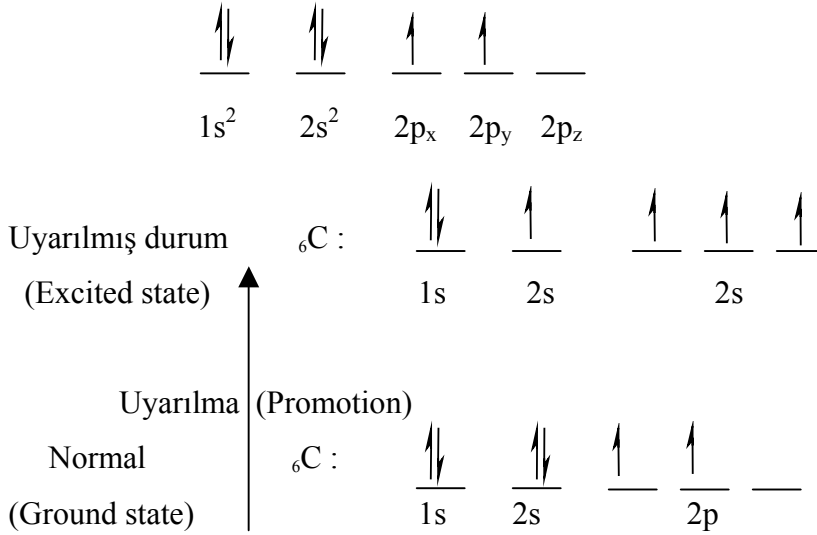
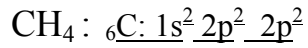


Her bir H’in 1s orbitali ile birleşirse 2H atomu gerektirir. p orbitallerinin birbirine dik olduğunu biliyoruz. Bu nedenle bağ oluşumunda kullanılan p_y ve p_z orbitalleri arasındaki açısının da 90° olması gerekir, ki bu da H-S-H bağ açısına

karşılık gelir. Deneysel olarak H₂S'in bağ açısının 92° olduğu bulunmuştur ki VB teorisi buna çok yakın bir tahmin yapmaktadır.

I.1 sp³ HİBRİTLEŞMESİ

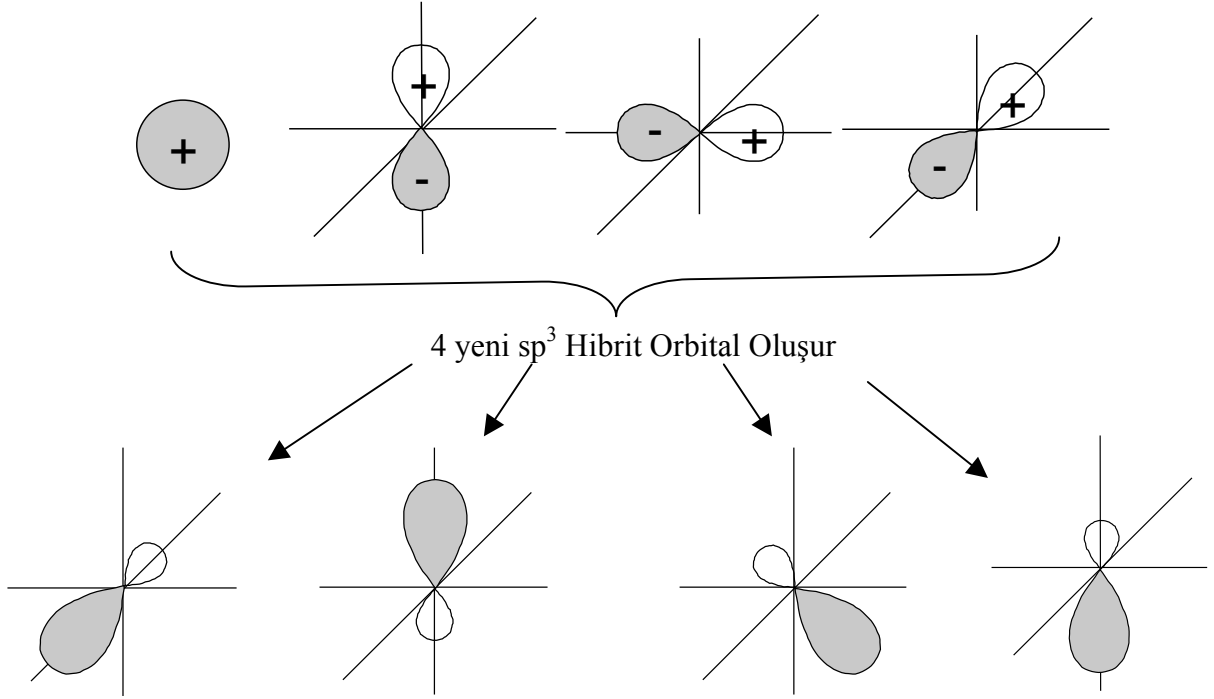
Yine H₂S örneğindeki gibi düşünülecek olursa C ve H den oluşabilecek en basit bileşiğin CH₂ olmasını bekleriz. Fakat biliniyor ki CH₂ kararlı bir molekül değildir, kararlı yapıya sahip en basit hidrokarbon CH₄ tür. VB teorisi bu olayı hibritleşme ile açıklar.



Böylece C her birinde 1 elektron bulunan 4 eşit sp³ orbitaline sahip olur ve 4 tane bağ yapabilme özelliği kazanır. Bu oluşan sp³ orbitalleri önceki p orbitallerine

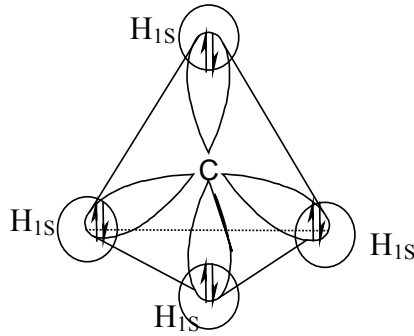
göre daha çok yön özelliğine sahiptirler (Higher directionality). Bu nedenle H 1s orbitali ile daha etkili çakışabilir ve daha kuvvetli bağ oluşturabilirler.

Sonuç olarak CH₂ yerine CH₄'ün oluşumu daha kolaydır. C etrafındaki 4 eşit bağ CH₄'ün tetrahedral bir geometriye sahip olmasını gerektirir. Her bir H-C-H açısı 109.5° dir.



sp^3 Hibritleşmesi tetrahedral bir şekil verir.

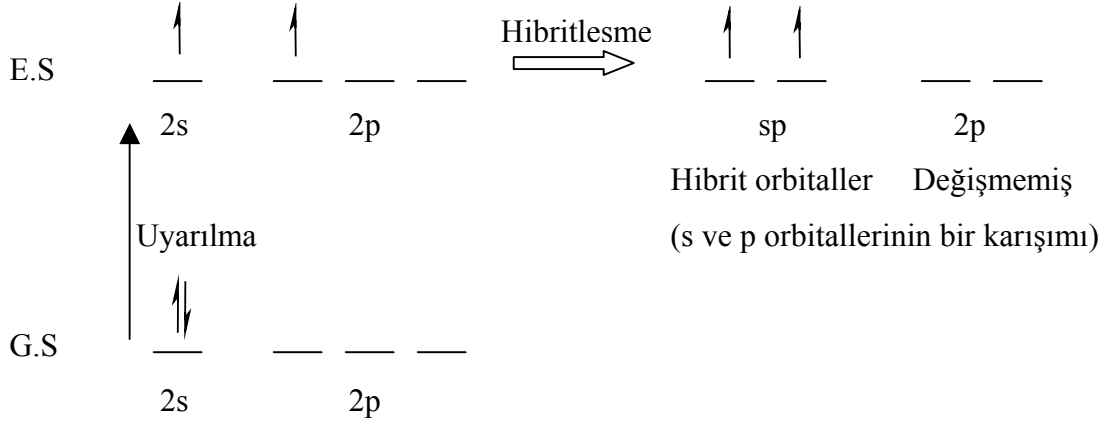
CH₄



I.2. sp HİBRİTLEŞMESİ

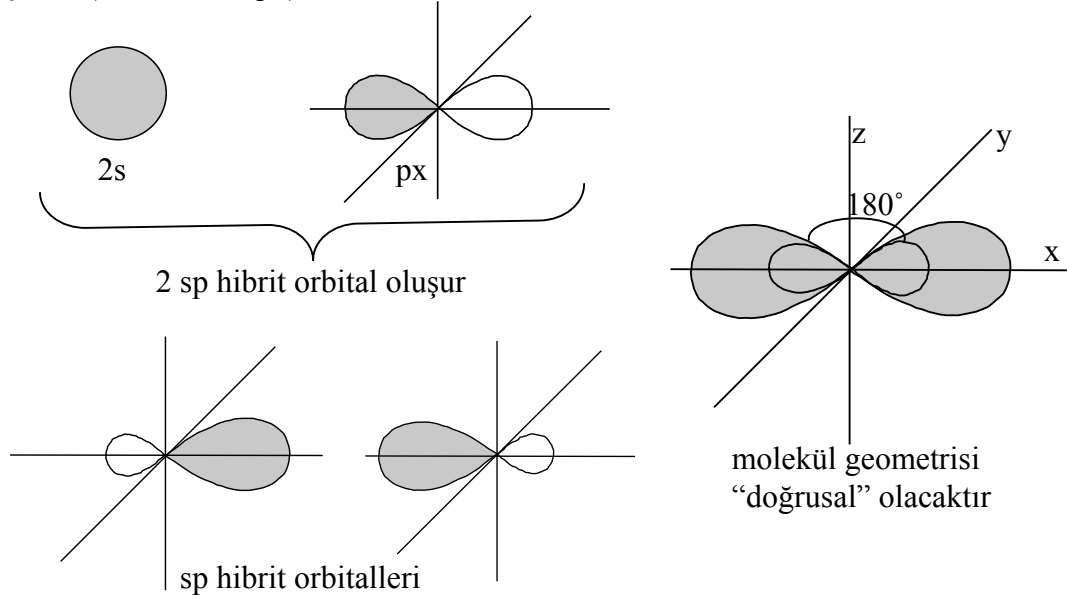
sp^3 hibritleşmesini hayal etmek kolay değildir ama sp hibritleşmesinde bu daha kolay olabilir.

Örnek: $BeCl_2$ $Be: [He] 2s^2$



Valans kabuğunda 2 elektron ve 4 orbital vardır. Öyleyse p orbitallerinin 2'si boş olmalıdır.

Şekil. (s orbitali ve p_x) $BeCl_2$ Cl – Be – Cl

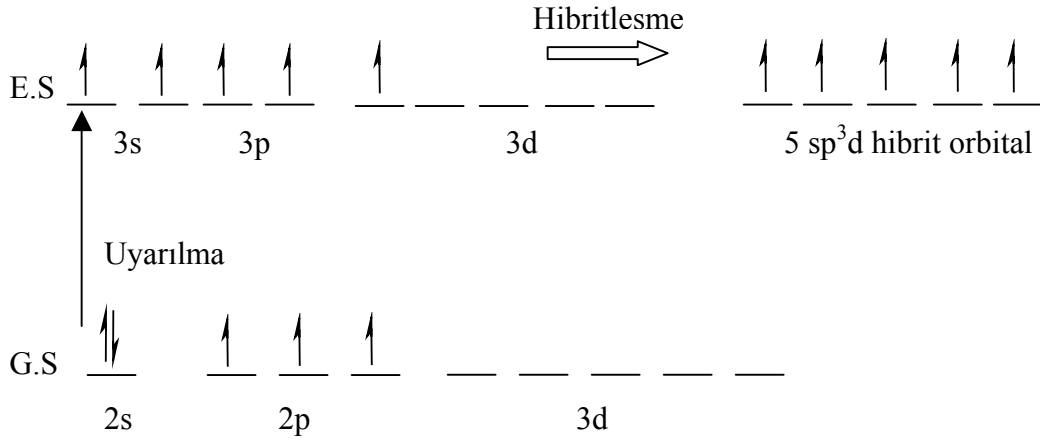


2. Merkez atomun e^- grup geometrisini bulmak için VESPR teorisi kullanılır.
3. Hibridizasyon şekli merkez atomun e^- grup geometrisine uygun olarak seçilir.

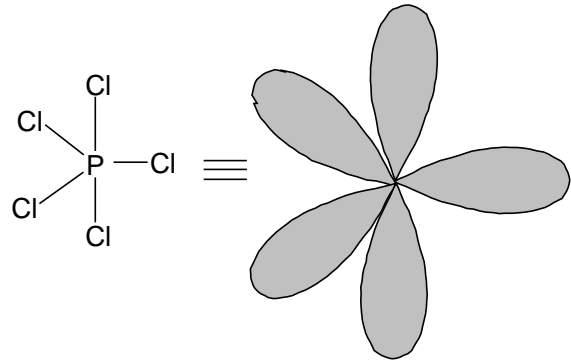
Hibrit Orbitaler	e^- grubu geometrisi	Örnek
sp	2 lineer	BeCl ₂
sp ²	3 trigonal planar	BF ₃
sp ³	4 tetrahedral	CH ₄
sp ³ d	5 trigonal-bipiramidal	PCl ₅
sp ³ d ²	6 oktahedral	SF ₆

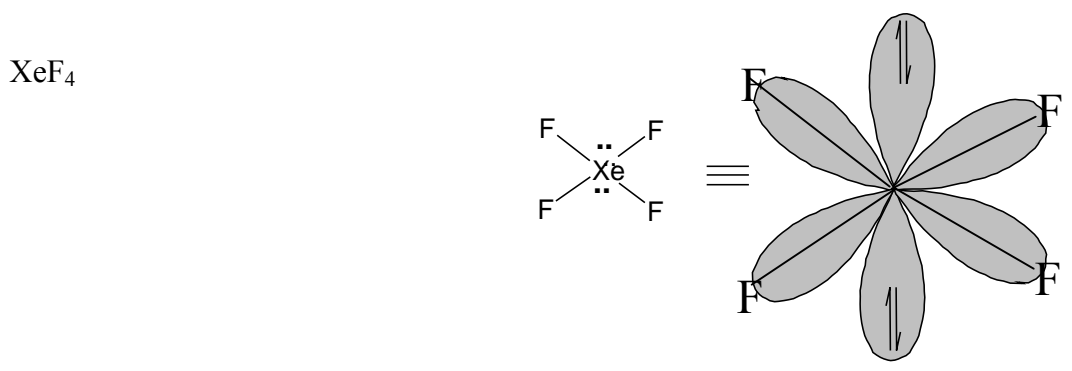
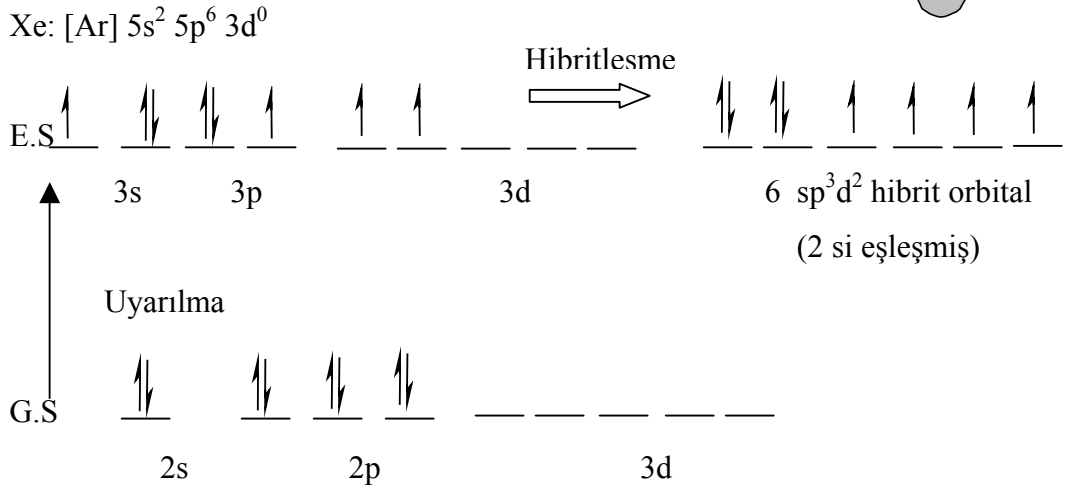
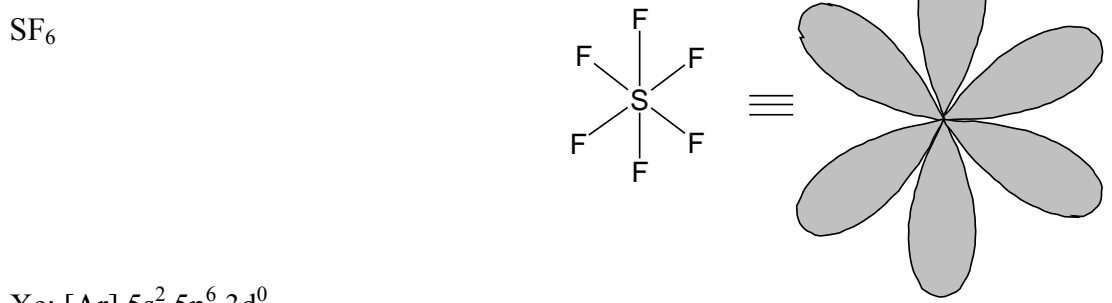
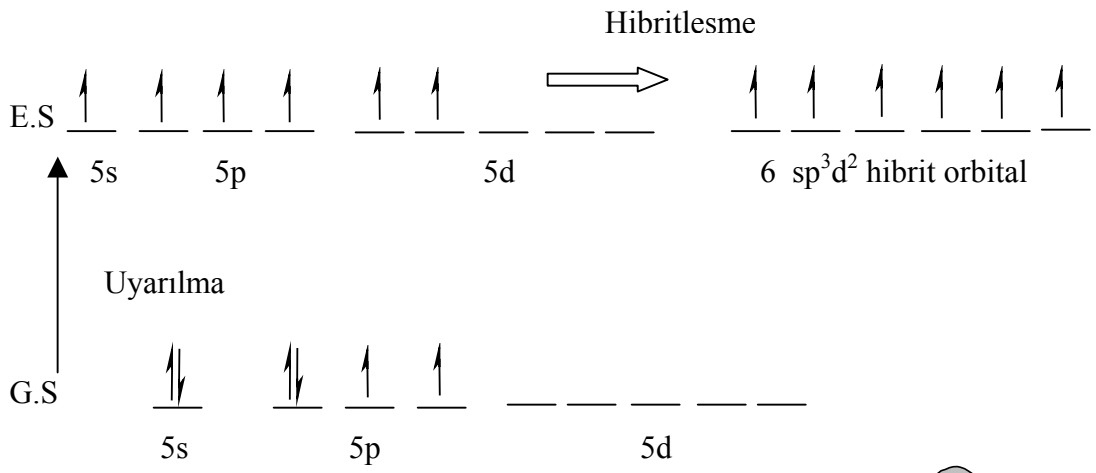
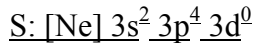
I.4.1. d HİBRİT ORBİTALLERİ:

P: [Ne] 3s² 3p³ 3d⁰



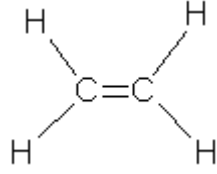
PCl₅



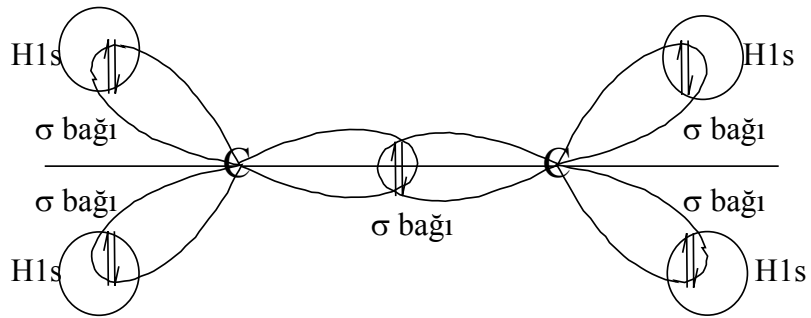
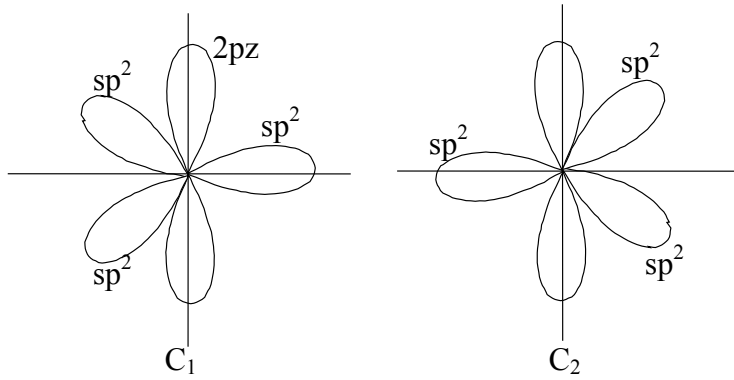
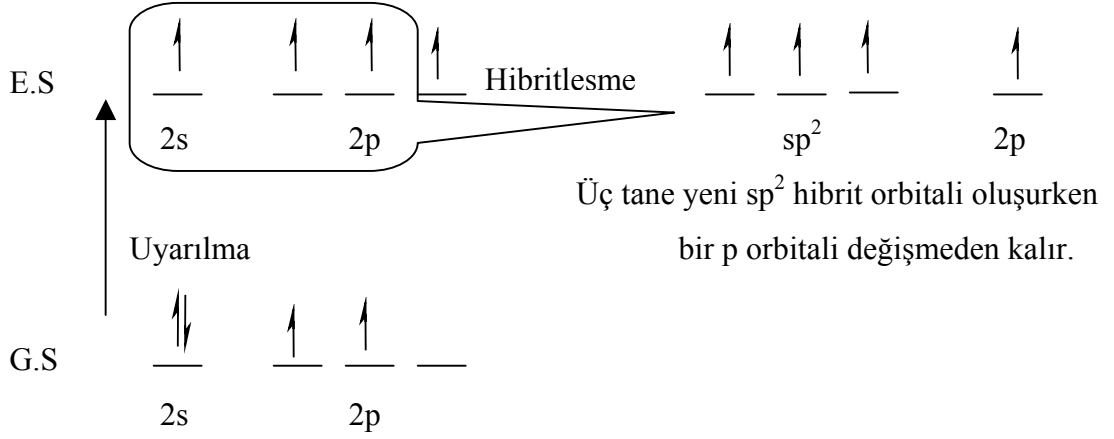


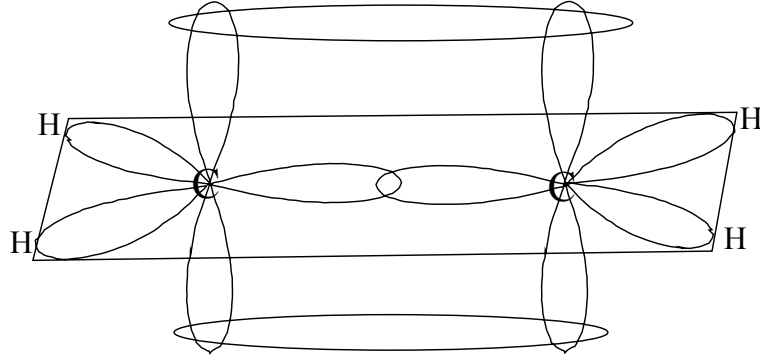
I.4.2. ÇOKLU KOVALENT BAĞLAR

Ör. C₂H₄



Etilen molekülünün trigonal planar olduğunu biliyoruz. Yani sp² hibritleşmesi yapmasını bekliyoruz. Bunu nasıl yapar anlamaya çalışalım.





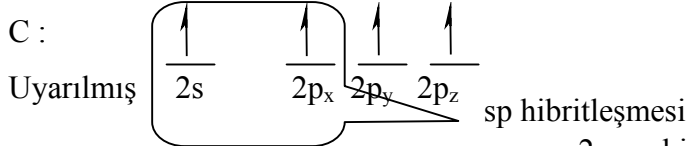
Orbitallerin baş başa çakışması ile oluşmuş bağlara σ bağları, yan yana çakışması ile oluşan bağlara ise π bağları denir.

1. σ bağı π bağından biraz daha kuvvetlidir. $C=C$ çift bağı $C-C$ tekli bağından daha kuvvetlidir ancak iki katı kadar değildir. $C-C$ tekli bağı 347 kJ/mol, $C=C$ çift bağı 611 kJ/mol'dür. Bu π bağına σ bağından daha zayıf olduğunu gösterir.
2. Molekülün şekli σ bağına oluşturan orbitaller tarafından belirlenir.
3. Bir çift bağ etrafında molekülü döndürmek imkansızdır. Dönme için π bağına kırılması gerekir ki bu onun yapısını bozar.

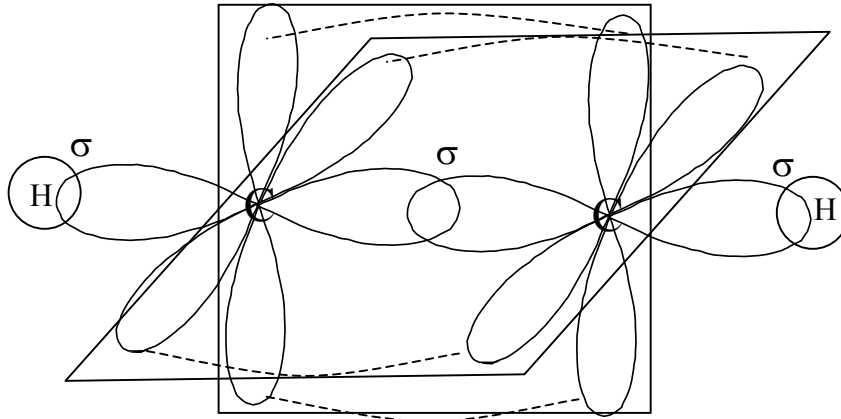
Örnek:

C_2H_2 , $H-C \equiv C-H$ (asetilen)

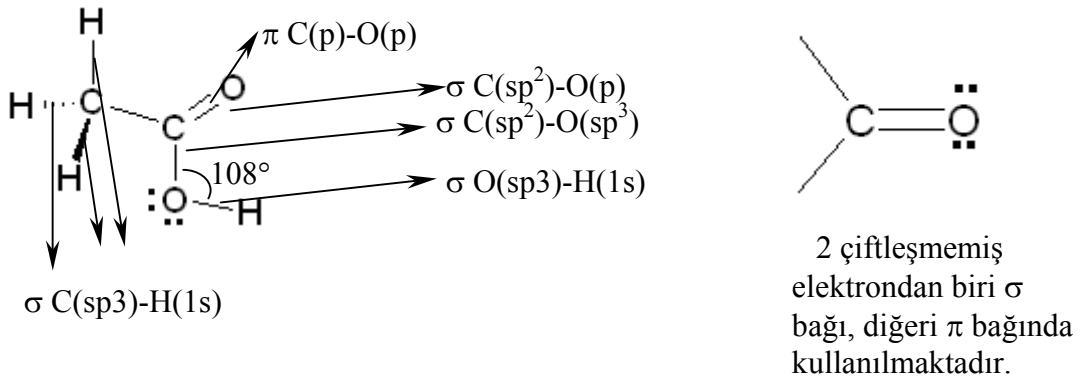
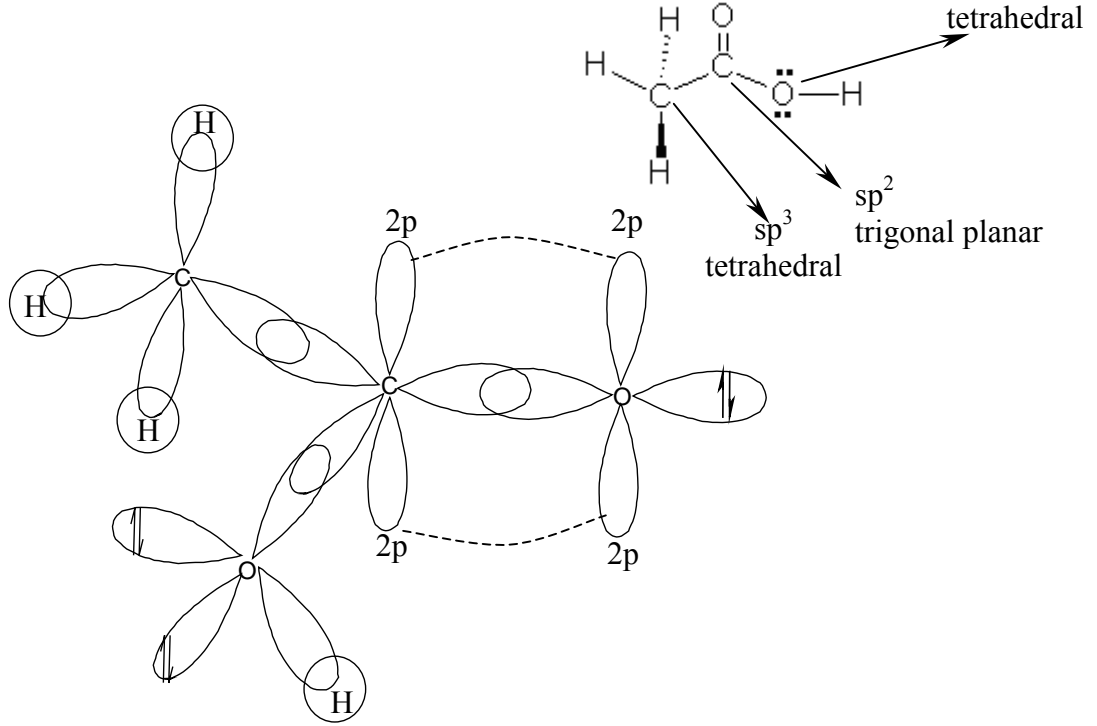
Doğrusal geometri \rightarrow sp hibritleşmesi



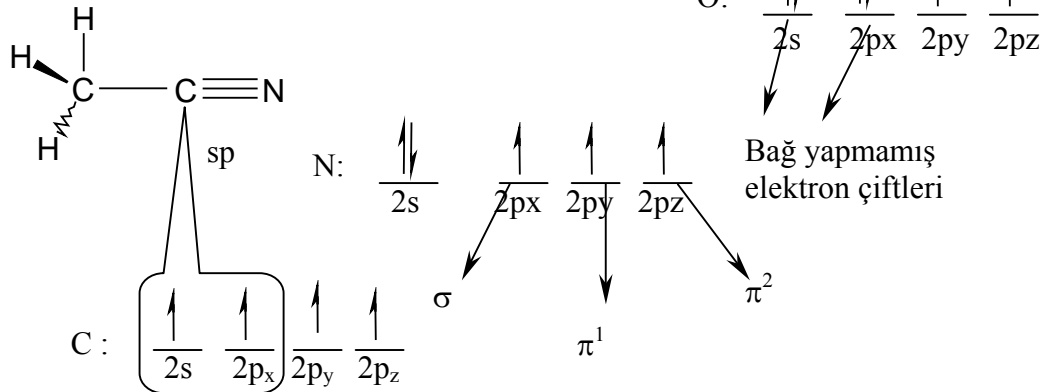
2 p orbitali hibritleşmeden kalarak π bağlarını oluşturur. P orbitalleri birbirine dik olduğundan oluşan π bağları da birbirine dik farklı düzlemlerde dir.



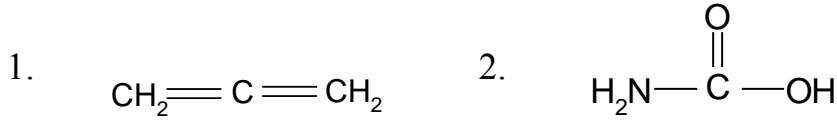
Örnek: Asetik asit molekülünün geometrisini, bağ şemasını, hibritleşmiş ve hibritleşmemiş orbitallerini gösterin. (C-O-H açısı 108° olarak biliniyor)



Örnek:



Ödev: Aşağıdaki moleküllerin geometrilerini ve bağ şemalarını gösteriniz.



I.5. REZONANS TEORİSİ

Valans bağ teorisinin devamı olup birden fazla Lewis yapısı çizilebilen moleküllere uygulanır. Şu noktalar önemlidir:

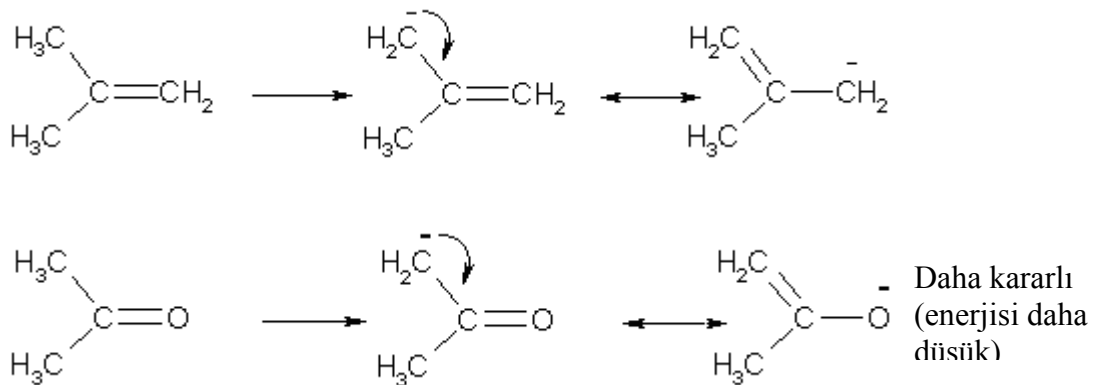
1. Bir molekül için birden fazla Lewis yapısı çizilebiliyorsa gerçek molekülün özellikleri bunların içinden sadece bir tanesi ile değil hepsiyle birlikte ifade edilir.
2. Bazı Lewis yapıları diğerlerinden daha karardır.
 - En fazla kovalent bağı olan,
 - Zıt yüklerin birbirine en yakın durduğu,
 - Elektronegatif atom üzerinde (-) yük olan (veya elektro pozitif atom üzerinde (+) yük)

Lewis yapıları daha karardır.

3. Gerçek molekülün özelliklerine en fazla katkı Lewis yapısı en karardlı olandan gelir.
4. Başka Lewis yapıları yazılabilmesi elektronların delokalize olması anlamına geldiğinden bu tür durumlar yapıya ekstra karardlılık kazandırır.

Rezonan kavramının önemini bir örnek ile görelim:

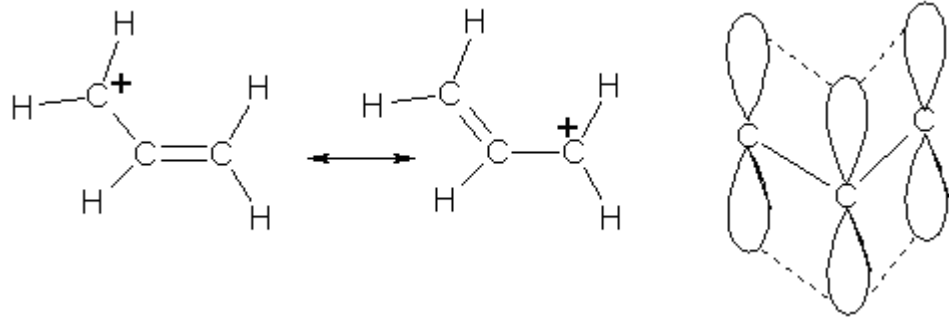
Asetonun deprotone olması izobüten'in deprotone olmasından daha kolaydır.



Asetonun deproton olmuş hali enerjisi daha düşük bir rezonans yapısına sahip çünkü (-) yük elektronegatif atom üzerinde. Bu nedenle proton vermesi izobütene göre daha kolaydır.

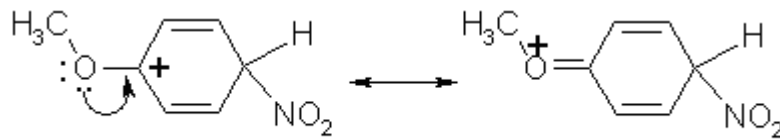
Rezonans kavramı konjuge sistemlerde daha büyük önem kazanır.

Örneğin alil katyonu:



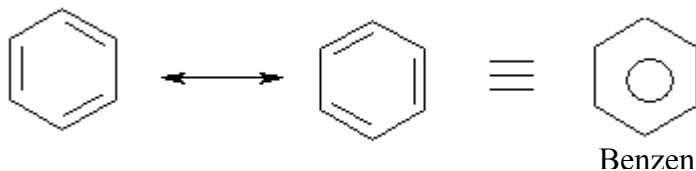
1. Gerçek yapı bu iki eş rezonans yapının ortasındadır.
2. (+) yük her iki dış karbon üzerinde eşit oranlarda bulunur.
3. Elektronlar π sisteminde delokalize olmuştur.
4. Alil katyonu planar bir geometriye sahiptir çünkü bu geometri üç π orbitalinin çakışmasının maksimum olmasını sağlar.
5. Bu nedenle C-C bağlarının dönebilmeleri için ~25-28 kcal/mol'lük bir enerji bariyerinin aşılması gerekir.

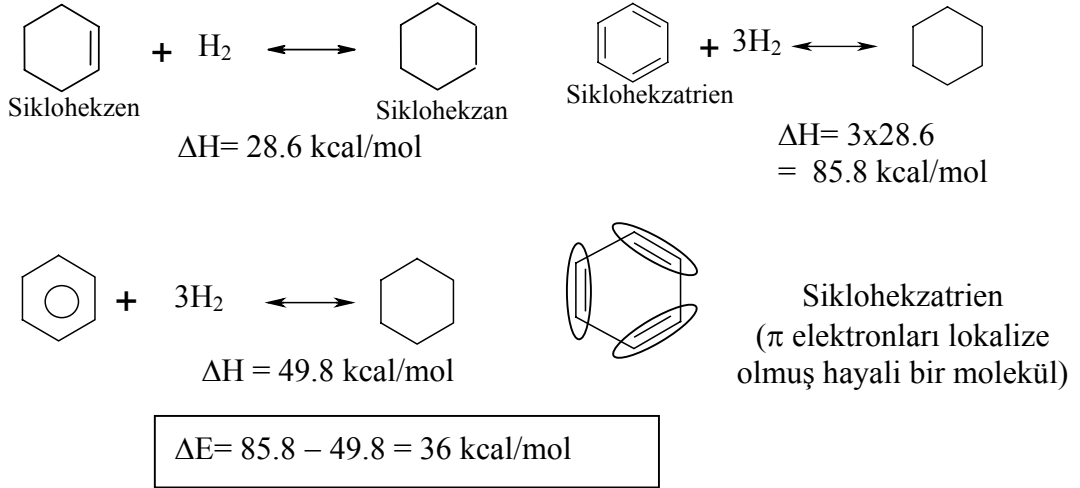
Bazı durumlarda rezonans kriterleri birbirine ters düşebilir:



Oksijenin üzerinde (+) yük olmasına rağmen ikinci rezonansın molekül özelliklerine katkısı önemli derecededir. Çünkü burada birinci yapıya göre fazladan bir kovalent bağ oluşması diğer kriterlere göre oluşan olumsuzluğu azaltmış olur.

Benzen tek bir VB yapısı ile tanımlanamaz.





Sikloheksatrien'nin enerjisi benzen'den çok daha yüksektir (unfavorable) çünkü elektronların belirli bir bölgede lokalize olması elektron itişmelerini çok fazla arttıracaktır. Bu sebeple böyle bir molekül yoktur.

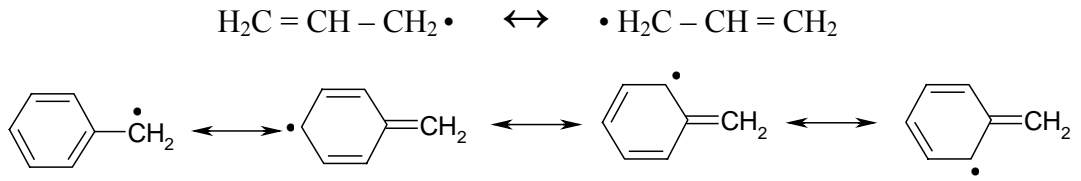
Konjuge sistemlerde elektronların delokalize olmasıyla meydana gelen kararlılığa **rezonans enerjisi** denir. Malesef bu enerjiyi deneysel olarak ölçebilmek mümkün değildir çünkü referans alınan molekül gerçekte var olmayan bir moleküldür.

I.6. BAĞ ENERJİLERİ, BAĞ UZUNLUKLARI VE DİPOLLER

Moleküldeki bağ uzunlukları büyük ölçüde o bağı oluşturan atomun hibritleşme şekline bağlıdır. Bu nedenle molekülün geri kalan kısmından pek fazla etkilenmez.

Bağ enerjisi molekülün diğer kısımlarına göre de değişiklik gösterebilir. Örneğin tablo 1.3 (B)'de CH₃-H bağ ayrışma enerjisi propen ve toluen için 85kcal/mol halbuki CH₄ için daha fazla 104 kcal/mol dür. CH₃-H bağının propen ve toluen de daha kolay kırılabilir olmasının sebebi oluşan alil ve benzil radikallerinin rezonans ile stabilize olmasıdır.

sp ³ C-H	1.09	sp ³ -sp ³ C-C	1.54	sp ² -sp ² C-C	1.46	C-O	1.42
sp ² C-H	1.086	sp ³ -sp ² C-C	1.50	sp ² -sp ² C=C	1.34	C=O	1.22
sp C-H	1.06	sp ² -sp C-C	1.47	sp ³ -sp ³ C≡C	1.20		



Molekül yapısındaki küçük değişiklikler de moleküllerin enerjisinde küçük ama önemli değişikliklere neden olabilir. Tablo 1.4 deki standart oluşma entalpileri ile hidrokarbonların izomerlerinin stabilitelelerini karşılaştırabiliriz.

1. Oluşma entalpisi azaldıkça (negatiflik arttıkça) stabilite artar.
2. Dallanmış (Branched-chain) hidrokarbonlar düz (straight-chain) hidrokarbonlardan daha karardır (Tablonun A kısmı)
3. Doymamış hidrokarbonlar için çift bağ etrafında süstitüentler arttıkça stabilite artar (B kısmı)
4. Trans-alkenler cis alkenlere göre daha karardır. Çünkü cis izomerlerde sterik itme vardır.

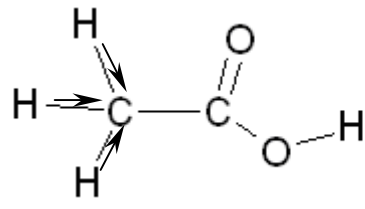
Kimyasal bağlarla ilgili diğeri önemli kavram **polarite** dir. Atomların elektronegatiflik farklarından dolayı bir bağdaki elektron yoğunluğu elektronegatifliği çok olan atoma doğru kayar ve bu durum bir “bağ dipolü” oluşturur (yük x uzunluk). Bir molekülün “dipol momentü (μ)” ise bağ dipollerinin komponentlerinin vektörel toplamıdır.

Kovalent bağların polaritesi birçok yapı-reaktivite ilişkisinin (structure-reactivity relationship) temelini oluşturur.

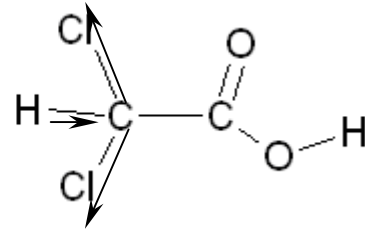
Örneğin süstitüe asetik asit’in pKa değerleri aşağıda verilmiştir.

	pKa
$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$	0.65
$\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{H}$	1.29
$\text{FCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	2.66
$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	2.86
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	4.76

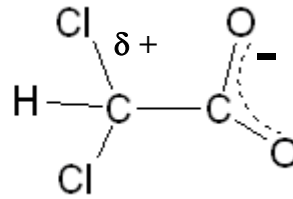
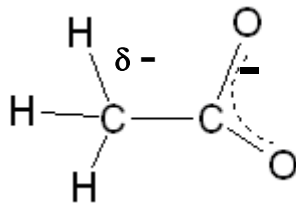
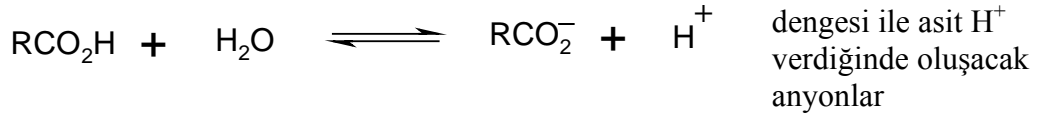
Elektronegativitesi Cl atomuna göre çok fazla olan F atomu asitliği daha çok arttırmıştır. Bunun polarite ile ilişkisini asetik asit ve dikloroasetik asiti karşılaştırarak görmeye çalışalım.



Polarite çok az



Polarite çok



Dikloro asetik asit'ten oluşacak anyon daha kararlıdır çünkü Cl atomlarının elektronları çekmesi C üzerinde kısmi (+) yük meydana getirir ki bu da karboksil grubu üzerindeki (-) yükü dengeler. Sonuç olarak dikloroasetik asit'in asitliği daha fazladır. Kimyasal yapı ve reaktivite ile ilgili böyle etkilere indüktif etki denir.

Table 1.3. Bond Energies (kcal/mol)

A. Some Common Bond Energies ^a					
H-H	103	C-H	98	C=C	145
C-C	81	N-H	92	C≡C	198
O-O	34	O-H	109	N≡N	225
Cl-Cl	57	Cl-H	102	C=O	173
Br-Br	45	Br-H	87	C-O	79
I-I	36	I-H	71	C-N	66

B. Some Specific Bond Dissociation Energies ^b					
H ₃ C-H	104	H ₃ C-CH ₃	88	H ₃ C-F	108
CH ₃ CH ₂ -H	98	H ₃ C ₂ -CH ₃	85	H ₃ C-Cl	84
H ₂ C=CH-H	104	(CH ₃) ₂ CH-CH ₃	83	H ₃ C-Br	70
H ₂ C=CHCH ₂ -H	85	PhCH ₂ -CH ₃	70	H ₃ C-I	56
PhCH ₂ -H	85	H ₃ C ₂ -C ₂ H ₅	82	H ₃ C-OH	91
H ₂ N-H	103	(CH ₃) ₂ CH-CH(CH ₃) ₂	78		
CH ₃ NH-H	92				
CH ₃ O-H	102	H ₂ C=CH ₂	163 ^c		
		HC≡CH	230 ^c		

Table 1.4. Standard Heats of Formation of Some Hydrocarbons (kcal/mol)^a

A. Saturated Hydrocarbons			
C₄		C₈	
<i>n</i> -Butane	-30.15	<i>n</i> -Octane	-49.82
<i>i</i> -Butane	-32.15	2-Methylheptane	-51.50
C₅		3-Methylheptane	-50.82
<i>n</i> -Pentane	-35.00	4-Methylheptane	-50.69
<i>i</i> -Pentane	-36.90	2,2-Dimethylhexane	-53.71
Neopentane	-36.97	2,3-Dimethylhexane	-51.13
C₆		2,4-Dimethylhexane	-52.44
<i>n</i> -Hexane	-39.96	3,3-Dimethylhexane	-52.61
2-Methylpentane	-41.66	2,2,3-Trimethylpentane	-52.61
3-Methylpentane	-41.02	2,2,4-Trimethylpentane	-53.57
2,3-Dimethylbutane	-42.49	2,2,3,3-Tetramethylbutane	-53.99
2,2-Dimethylbutane	-44.35		
B. Alkenes			
C₄		C₆	
1-Butene	-0.03	1-Hexene	-9.96
<i>trans</i> -2-Butene	-2.67	<i>trans</i> -2-Hexene	-12.56
<i>cis</i> -2-Butene	-1.67	<i>cis</i> -2-Hexene	-11.56
2-Methylpropene	-4.04	<i>trans</i> -3-Hexene	-12.56
C₅		<i>cis</i> -3-Hexene	-11.56
1-Pentene	-5.00	2-Methyl-1-pentene	-13.56
<i>trans</i> -2-Pentene	-7.59	3-Methyl-1-pentene	-11.02
<i>cis</i> -2-Pentene	-6.71	4-Methyl-1-pentene	-11.66
2-Methyl-1-butene	-8.68	2-Methyl-2-pentene	-14.96
3-Methyl-1-butene	-6.92	3-Methyl-2-pentene	-14.32
2-Methyl-2-butene	-10.17	2,3-Dimethyl-1-butene	-14.78
		3,3-Dimethyl-1-butene	-14.25
		2,3-Dimethyl-2-butene	-15.91

BÖLÜM II. MOLEKÜLER ORBİTAL TEORİSİ

MO teorisi, VB teorisinin kullanıldığı elektron çiftlerinin atomların arasında lokalize olduğu fikrinin tam tersini kullanır. Bunun yerine elektronların bir dizi moleküler orbital kümesi ile molekülün her yanına dağılmış olduğunu kabul eder. Bu teori Schrödinger denkleminin dayandır ve biraz kuantum kimyası bilmek gerekir.

II.1. KUANTUM KİMYASI

1924'te Louis de Broglie ilk defa elektrik yüklü küçük parçacıkların hem tanecik hem de dalga özelliği taşıyabileceğini ortaya attı (Wave-particle duality).

$$\text{Taneciğin} \leftarrow \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \rightarrow \text{hız}$$

momentum kütle

1927'de Erwin Schrödinger elektronların dalga özelliklerini göz önüne alarak ünlü Schrödinger denklemini geliştirdi. Bu denklem ile elektronların hareketlerinin yeni bir tanımını yaptı.

$$\text{H}\Psi = \text{E}\Psi \rightarrow \text{Dalga fonksiyonu}$$

↓ ↓
Hamilton Enerji
operatörü

Bu denklem ile uğraşırken operatör ile işlem yapmayı bilmemiz gerekir.

Örneğin: $\frac{d}{dx} e^{ax} = a e^{ax}$

Türev alma sabit, öz (eigen) değeri
operatörü Öz (eigen) fonksiyonu

Bu örnekteki sıralanış şekli önemlidir. Burada öz fonksiyon e^{ax} üzerine bir işlem uygulanır (türev alma operatörü ile) ve sonuçta başlangıçtaki fonksiyonun bir sabitle çarpılmış hali bulunur. Bu sabit "a" değerine o operatörün öz değeri denir.

Schrödinger denklemi de bir öz değer problemidir.

$$\text{H}\Psi = \text{E}\Psi$$

↓ ↓
Operatör öz fonksiyonu

Bu denklemdeki öz fonksiyonlar ve öz değeri atomik veya moleküler sistemlerin karakterini belirler.

Klasik parçacık fiziğinde hareket Hamilton fonksiyonu ile $H = KE$ (kinetik enerji) + V (potansiyel enerji) şeklinde sistemin toplam enerjisi olarak ifade edilebilir. Burada H momentum ve sistemin koordinatları cinsindedir.

Bir boyutta x yönünde hareket den bir parçacık düşünün.

$$K.E = \frac{1}{2} mV_x^2 = \frac{P_x^2}{2m} \quad P_x = mV_x \text{ (x eksenindeki momentum)}$$

$$\text{Toplam enerji} \quad E = \frac{P_x^2}{2m} + V$$

Bu denklemde P_x momentum operatörü olan $\frac{-\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$ ile yer değiştirilerek Hamilton operatörüne dönüştürülür.

$$P_x \text{ operatörü} = \frac{-\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \quad i = \sqrt{-1}$$

x 'e göre türev alınacak ve $\frac{-\hbar}{2\pi i}$ ile çarpılacak demektir. Sonuç olarak denklem aşağıdaki şekle dönüşür.

$$\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V = H$$

Şimdi bu operatör dalga fonksiyonu ψ üzerine uygulanmalıdır.

$$\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V\Psi = E\Psi \quad \Longrightarrow \quad H\Psi = E\Psi$$

$$\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V = H \quad \text{tek boyutlu}$$

$$H = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \left[\underbrace{\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}}_{\nabla^2} \right] + V(x,y,z) \quad \text{Üç boyutlu}$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \text{Laplace operatörü}$$

Schrödinger denklemi şu şekilde dönüştürülebilir.

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad \text{Tek boyutlu}$$

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad \text{Üç boyutlu}$$

$$\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = (E - V) \Psi \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = (E - V) \Psi \left[\frac{-8\pi^2 m}{h^2} \right]$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{-8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0$$

II.1.1. HİDROJEN ATOMU

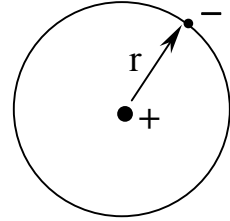
$$KE = \frac{p^2}{2m}$$

$$V = \frac{-e^2}{r}$$

Kolomb potansiyeli

$e =$ yük

$r =$ çekirdekten uzaklık



$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E - \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0$$

$$\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \psi - \frac{e^2}{r} \psi = E \psi$$

Böyle bir diferansiyel denklemin bir çok çözümü vardır ancak fiziksel anlamının olması için yani çözümün atom ve molekül yapısı ile ilgili bilgiler vermesi için kuantum mekaniğine dayalı bir seri postülatın bilmesi ve sisteme uygulanması gerekir.

1. ψ elektronların olasılık dağılımını ifade eder. ψ^2 elektronların uzaydaki belli bir noktada bulunabilme olasılığını ifade eder.

Daha doğru söylenirse: elektronun belli bir küçük hacim elementinde dT (dx , dy , dz kartezyen koordinatlarında) bulunabilme olasılığı $\int \psi^2 dT$ dir.

Elektronun uzayda bir yerde bulunma ihtimali 1 olacağından $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2 dT = 1$ dir.

Bu özelliğe sahip dalga fonksiyonuna “normalize olmuş” fonksiyon denir.

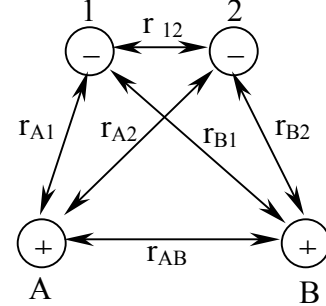
2. Elektronun bulunma olasılığı gerçek olduğuna göre ψ fonksiyonunun birinci ve ikinci türevleri tek değerli, sürekli ve sonlu olmak zorundadır.

Buna uyan bir olası çözüm $\psi = e^{-kr}$ şeklinde bir fonksiyondur ki bu da hidrojen atomunun 1s orbitalini gösterir (k bir sabittir). Diğer çözümlerden 2s, 2p, vb. orbitaller elde edilebilir. Fonksiyonlar birbirine çok benzerdir ve sadece k sabiti değişir.

II.1.2. HİDROJEN MOLEKÜLÜ

Problem 4 parçacık problemine dönüşmüştür (2 proton ve 2 elektron). Schrödinger denkleminin tamamen çözümü imkansızdır. Ancak bazı yaklaşımlar ile denklem basitleştirilip çözülebilir.

Hidrojen molekülünün tanecikleri:
Elektronlar (1 ve 2), protonlar (A ve B) dır.
Her bir tanecik hareketli ve aralarında itme çekme mevcuttur.



Molekülün potansiyel enerjisi:

$$V = \frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{B2}} - \frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{AB}}$$

Bu basit molekül için dahi kuantum mekaniği prensiplerini kullanarak hesapların yapılması oldukça zordur. Bu nedenle molekül için eşitliklerinin yazılmasında “Born-Oppenheimer Yaklaşımı” kullanılır. Bu yaklaşıma göre çekirdek elektronlardan daha ağırdır ve bu nedenle hareketleri elektronlara nazaran çok yavaştır. Çekirdeklerin hareketleri elektrona göre ihmal edilebilir ve eşitliklerde yalnızca elektronlara ait ifadeler kullanılır.

Bu yaklaşıma göre Hamilton operatörü:

$$H = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \left[\underbrace{\nabla_1^2 + \nabla_2^2}_{\text{Yalnızca elektronlar için}} \right] + V$$

2 elektron }
2 çekirdek } 4 parçacık
her biri x, y, z koordinatlarında
3 x 4 = 12 değişken

$$\frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \left[\nabla_1^2 + \nabla_2^2 \right] \psi + V\psi = E\psi$$

2 çekirdeğin hareketi ihmal edilince
2 x 3 = 6 değişken

şeklinde yazılabilir.

(K.E. teriminde yer almaz!)

Görüldüğü gibi H₂ molekülünün Schrödinger denklemindeki 12 değişken Born-Oppenheimer yaklaşımı ile 6'ya inmiştir. Çok atomlu moleküllerde ise değişken sayısı daha çok daha fazladır. Örneğin CH₄'de 5 çekirdek, 10 elektron ve Schrödinger eşitliği 45 bağımsız değişken içerir. Etanda ise değişken sayısı 78 dir. Born-Oppenheimer yaklaşımı değişken sayısını ancak bir ölçüde azaltabilmektedir.

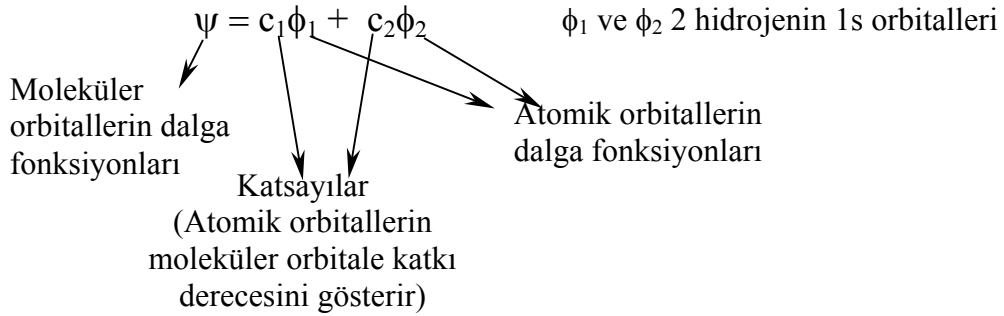
Metandaki değişken sayısı 30'a, etandaki değişken sayısı 54'e, H₂ molekülünde ise 5'e inmektedir. Moleküler enerji seviyelerinin ve dalga fonksiyonlarının hesaplanması için bu yeterli değildir. Yine bazı yaklaşımlar yapılması gerekmektedir. Bunların içinde Moleküler orbital (MO) metodu en yaygın olup en çok kullanılandır. Bu nedenle biz burada yalnızca MO metodunu kullanacağız.

MO yönteminde moleküllerdeki elektronlar atomlarda olduğu gibi elektronlarda bulunur ve bunlara moleküler orbitaller denir. Her moleküler orbital bir dalga fonksiyonu ψ ile gösterilir. ψ^2 ise elektronun o orbitalde bulunma olasılığı dağılımıdır. Her ψ bir enerji seviyesine karşılık gelir. Elektronların bu moleküler orbitalleri doldurması atomik orbitalleri doldurma kuralları ile aynıdır. Yani Hund kuralı, Pauli prensibi, Aufbau prensibi geçerlidir.

MO metodunun en basit molekülü olan H₂ molekülüne uygulayarak anlamaya çalışalım.

II.1.3. "LINEAR COMBINATION OF ATOMIC ORBITALS" (LCAO)

Moleküler orbitalin dalga fonksiyonu kendisini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak yazılır.



Bu şekilde tanımlanan dalga fonksiyonu ψ yaklaşık bir fonksiyondur. Gerçek fonksiyona en yakın fonksiyon bulunması için c_1 ve c_2 katsayılarının uygun şekilde belirlenmesi gerekir.

Katsayıların bulunması için önce molekülün enerjisi hesaplanır. Molekülün Schrödinger eşitliği:

$$H\psi = E\psi$$

Her iki taraf ψ ile çarpılırsa:

$$\psi H\psi = E\psi^2$$

Bu eşitliğin tüm noktalar için integrali alınır.

$$\int \psi H \psi dT = E \int \psi^2 dT$$

Enerji çözülür:

$$E = \frac{\int \psi H \psi dT}{\int \psi^2 dT}$$

Enerjinin bu şekilde çözülmesine VARYASYON METODU denir. ($H\psi=E\psi$ eşitliğinin her iki tarafı ψ 'ye bölerek E 'yi bulamıyoruz çünkü $\frac{H\psi}{\psi}$ 'yi minimize edemiyoruz ve ψ sıfır değerini aldığı anda ifade ∞ olur.

Varyasyon metodu ile enerji minimize edilerek bu bulunan minimum enerjiye karşılık gelen dalga fonksiyonu bulunur. Şöyle ki;

$$E = \frac{\int \psi H \psi dT}{\int \psi^2 dT} \quad \psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 \quad \text{yerine konursa;}$$

$$E = \frac{\int (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2) H (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2) dT}{\int (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2)^2 dT}$$

$$E = \frac{\int (c_1^2 \phi_1 H \phi_1 + c_1 c_2 \phi_1 H \phi_2 + c_1 c_2 \phi_2 H \phi_1 + c_2^2 \phi_2 H \phi_2) dT}{\int (c_1^2 \phi_1^2 + 2c_1 c_2 \phi_1 \phi_2 + c_2^2 \phi_2^2) dT}$$

H_2 molekülünde atomlar aynı olduğundan

$$c_1 c_2 \phi_1 H \phi_2 = c_1 c_2 \phi_2 H \phi_1$$

$$E = \frac{c_1^2 \int (\phi_1 H \phi_1) dT + 2c_1 c_2 \int \phi_1 H \phi_2 dT + c_2^2 \int \phi_2 H \phi_2 dT}{c_1^2 \int \phi_1^2 dT + 2c_1 c_2 \int \phi_1 \phi_2 dT + c_2^2 \int \phi_2^2 dT}$$

Bu eşitlikteki integraller bazı özel semboller ile gösterilir:

$$\left. \begin{aligned} \int \phi_1 H \phi_1 dT &= H_{11} \\ \int \phi_2 H \phi_2 dT &= H_{22} \end{aligned} \right\} \text{Koulomb integralleri}$$

$$\int \phi_1 H \phi_2 dT = \int \phi_2 H \phi_1 dT = H_{12} = H_{21} \quad \text{Rezonans integrali}$$

$$\left. \begin{aligned} \int \phi_1^2 dT &= S_{11} \\ \int \phi_2^2 dT &= S_{22} \end{aligned} \right\} \text{Elektronun bulunma ihtimalini gösterir ki 1'e eşit olmalı yani normalizasyon koşulunu sağlamalıdır.}$$

$$\int \phi_1 \phi_2 dT = S_{12} \quad \text{Overlap integrali}$$

S_{12} hidrojen atomlarının 1s orbitallerinin çakışmasını sembolize eder. Atomik orbitaller birbirinden çok uzaksa $S_{12} = 0$, yaklaştıkça S_{12} artar. Başka durumlarda da S_{12} sıfır olabilir. Örneğin aynı atomdaki s ve p orbitalleri etkileşirse S_{12} değeri sıfır olan iki dalga fonksiyonuna birbirine göre ortogonal fonksiyonlar denir.

H_{11} ve H_{22} Koulomb integralleri H_2 molekülü için aynı olacaktır. Çekirdeklerin birbirinden çok uzak olduğu durumlarda Kolomb integralleri atomik hidrojenlerin elektron enerjisine indirgenmiş olur.

(H_{11} ve H_{22}) \longrightarrow (2. atomun elektronları 1. atomdaki elektronlardan etkilenmez)
Çekirdeklerin birbirine yakın olduğu durumda ise integral bir orbitalde hareket ederken diğer 2. orbitalin varlığından etkilenen elektronun enerjisini gösterir; yani

$$H_{12} \text{ veya } H_{21} = \int \phi_2 H \phi_1 dT$$

Bu sembolleri yerine koyarak E'yi tekrar yazalım:

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}}$$

Molekülün normal (ground state) haldeki enerjisi minimum değerindedir. Bu nedenle dalga fonksiyonunun katsayıları olan c_1 ve c_2 'nin E'yi minimum yapacak şekilde belirlenmeleri gerekir. Matematiksel olarak:

$$\frac{dE}{dc_1} = 0 \quad \text{ve} \quad \frac{dE}{dc_2} = 0 \quad \text{olmalıdır.}$$

Enerjinin c_1 'e göre türevi alınır ve sıfıra eşitlenirse:

$$\frac{dE}{dc_1} = \frac{(2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12}) \cdot (c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22})}{(c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22})^2} - \frac{(2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12}) \cdot (c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22})}{(c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22})^2} = 0$$

İkinci terim iştirliğin sağ tarafına geçirilip sadeleştirme yapılırsa:

$$(c_1 H_{11} + c_2 H_{12}) (c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}) = (c_1 S_{11} + c_2 S_{12}) (c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22})$$

bulunur.

veya:

$$c_1 H_{11} + c_2 H_{12} = \frac{(c_1 S_{11} + c_2 S_{12}) (c_1^2 H_{11} + c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22})}{(c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22})}$$

Bu eşitlikte E yerine koyulur ise:

$$c_1 H_{11} + c_2 H_{12} = E (c_1 S_{11} + c_2 S_{12})$$

veya

$$c_1 H_{11} + c_2 H_{12} - E (c_1 S_{11} + c_2 S_{12}) = 0$$

c_1 ve c_2 ortak çarpanlara alınırsa:

$$c_1 (H_{11} - E S_{11}) + c_2 (H_{12} - E S_{12}) \quad \text{elde edilir.}$$

Aynı şekilde E'nin c_2 'ye göre türevi alınıp 0'a eşitlenirse;

$$c_1 (H_{21} - E S_{21}) + c_2 (H_{22} - E S_{22}) = 0 \quad \text{bulunur.}$$

Bu son iki eşitlikte gösterilen denklemler homojen bir denklem sistemi oluştururlar (Secular equations). Bu iki denklemi sağlayan E değeri, katsayı determinanı 0'a eşitlenerek bulunur.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E S_{11} & H_{12} - E S_{12} \\ H_{21} - E S_{21} & H_{22} - E S_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad \begin{array}{l} \text{H}_2 \text{ molekülü için} \\ H_{12} = H_{21} \\ S_{12} = S_{21} \end{array}$$

Genel olarak moleküler dalga fonksiyonu:

$$\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3 + \dots + c_n \phi_n \quad \text{şeklindedir.}$$

Katsayı determinanı ise:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E S_{11} & H_{12} - E S_{12} & \dots & H_{1n} - E S_{1n} \\ H_{21} - E S_{21} & H_{22} - E S_{22} & \dots & H_{2n} - E S_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - E S_{n1} & H_{n2} - E S_{n2} & \dots & H_{nn} - E S_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

Bu determinanta moleküler sistemin “seküler determinanı” denir.

Bu seküler determinanın çözülebilmesi için H_{11} , H_{12} , S_{11} , S_{12} sembolleri ile gösterilen integrallerin anlamlarının ve değerinin bilinmesi gerekir. Bunlar Hückel yaklaşımları ile bulunur.

II.2. HÜCKEL YAKLAŞIMLARI

$$S_{ij} = \int \phi_i \phi_j dT$$

Şeklindeki integrallere “çakışma integralleri” (overlap integral) adı verilir. Çakışma integralleri elektronların i ve j atomlarında bulunma ihtimallerini gösterirler. $i = j$ ise atomik orbital dalga fonksiyonları normalize fonksiyonlar olduklarından $S_{ij} = 1$ dir.

$$i = j \text{ ise } S_{ij} = \int \phi_i \phi_j dT = 1$$

$i \neq j$ ise moleküler orbitalin oluşumunda iki farklı atomun orbitalleri kullanılmaktadır. Atomlar birbirinden uzaklaştıkça çakışma integralinin değeri sıfıra yaklaşır. Hückel yaklaşımına göre i ve j farklı atomlar olduklarında çakışma integrali sıfır kabul edilir.

$$i \neq j \text{ ise } S_{ij} = \int \phi_i \phi_j dT = 0$$

Coulomb integralleri:

$$\left. \begin{array}{l} i = j \text{ için } H_{ij} = \int \phi_i H \phi_j dT \\ \text{veya } H_{ji} = \int \phi_j H \phi_i dT \end{array} \right\} H_{ii} = H_{ij}$$

integralleri, elektronların i ve j atomunun atomik orbitalindeki enerjisini gösterir. Bu enerjiye molekülde bulunan diğer çekirdeklerin etki etmediği kabul edilir. Coulomb integralleri α ile sembolize edilir.

$$H_{ii} = \alpha$$

α çekirdeğin elektrik yüküne ve orbitallerin cinsine bağlıdır.

Rezonans integralleri:

$$i \neq j, \quad H_{ij} = \int \phi_i H \phi_j dT$$

i ve j atomları farklı olduğunda β ile sembolize edilirler. Rezonans integralleri, elektronların i ve j atomlarının ikisinin birden etki alanı içindeki enerjilerini gösterirler. Rezonans integralinin değeri β atomlar arası uzaklığa bağlıdır. Atomlar arası bir bağ yoksa atomik orbitallerin etkileşimi çok küçüktür. Hückel yaklaşımında bu küçük etkileşim sıfır kabul edilir.

$$H_{ij} = 0 \text{ (} i \text{ ve } j \text{ arasında bağ yok ise)}$$

Çok atomlu bir molekülde bulunan bütün bağların rezonans integralleri birbirinin aynı ise bu bağların uzunlukları birbirine eşit, moleküldeki çekirdeklerin hepsi birbirinin aynı ve moleküldeki tüm bağlar aynı cinsteki atomik orbitallerden meydana gelmiş demektir.

α ve β elektronların enerjisini gösterdiğinden ikisi de negatif büyüklüktür.

Şimdi H_2 molekülünün seküler determinantını tekrar yazalım.

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta \\ \beta & \alpha_2 - E \end{vmatrix} = 0 \quad \begin{aligned} H_{11} &= H_{22} = \alpha \\ S_{11} &= S_{22} = 1 \\ H_{12} &= H_{21} = \beta \\ S_{12} &= S_{21} = 0 \end{aligned}$$

$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ İki atomda aynı olduğundan.

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad \text{Detrminantın bütün terimleri } \beta' \text{ ya bölünür.}$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 \\ 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} \end{vmatrix} = 0 \quad \frac{\alpha - E}{\beta} \text{ yerine } x \text{ koyulur:}$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad \text{Determinantı açılır:}$$

$$x^2 - 1 = 0 \Rightarrow x_1 = 1 \quad x_2 = -1$$

$$x = 1 \text{ için } \frac{\alpha - E}{\beta} = 1 \Rightarrow E = \alpha - \beta$$

$$x = -1 \text{ için } \frac{\alpha - E}{\beta} = -1 \Rightarrow E = \alpha + \beta$$

Yani hidrojen molekülünün moleküler orbitalleri için iki enerji seviyesi vardır. Enerji seviyesi düşük olan seviye $E = \alpha + \beta$ daha yüksek olan $E = \alpha - \beta$ dir.

Bu enerji değerlerini daha önce $\frac{dE}{dc_1}$ ve $\frac{dE}{dc_2}$ türevlerinden elde edilen eşitliklerde yerine koyalım.

$$c_1 (H_{11} - E S_{11}) + c_2 (H_{12} - E S_{12}) = 0$$

$$c_1 (H_{21} - E S_{21}) + c_2 (H_{22} - E S_{22}) = 0$$

H ve S'ler içinde Hückel sembolleri yazalım.

$$c_1 (\alpha - E) + c_2 \beta = 0$$

$$c_1 \beta + c_2 (\alpha - E) = 0$$

$$1. \text{ denklemden } \frac{c_1}{c_2} = \frac{-\beta}{\alpha - E}$$

$$E = \alpha + \beta \text{ yerine koyulacak olursa; } \frac{c_1}{c_2} = \frac{-\beta}{\alpha - \alpha - \beta} = 1 \Rightarrow c_1 = c_2$$

$$\text{veya } E = \alpha - \beta \text{ ise } \frac{c_1}{c_2} = \frac{-\beta}{\alpha - \alpha + \beta} = 1 \Rightarrow c_1 = -c_2$$

$$2. \text{ denklemden } c_1 \beta + c_2 (\alpha - E) = 0$$

$$c_1 \beta = -c_2 (\alpha - E)$$

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{-(\alpha - E)}{\beta} = \frac{-(\alpha - \alpha - \beta)}{\beta} = 1 \quad E = \alpha + \beta \quad \text{için}$$

$$\text{veya } \frac{c_1}{c_2} = \frac{-(\alpha - \alpha + \beta)}{\beta} = -1 \quad E = \alpha - \beta \quad \text{için}$$

Yani birinci denklemden elde ettiklerimizle aynı sonuç çıktı, yeni bir çözüm bulunamadı. Şimdi moleküler orbital dalga fonksiyonunu şöyle yazabiliriz;

$$E_1 = \alpha + \beta \text{ için } \psi_1 = c(\phi_1 + \phi_2) \quad c_1 = c_2 \quad \psi_1 = c\phi_1 + c\phi_2$$

$$E_2 = \alpha - \beta \text{ için } \psi_2 = c(\phi_1 - \phi_2) \quad c_1 = -c_2 \quad \psi_2 = c\phi_1 - c\phi_2$$

Katsayıların değeri normalizasyon şartı ile bulunur:

$$\int \psi^2 dT = 1$$

$$\psi_1 \text{ için: } \int \psi_1^2 dT = 1 \quad \int c^2 (\phi_1 + \phi_2)^2 = 1$$

$$\underbrace{c^2 \int \phi_1^2 dT}_1 + \underbrace{2c^2 \int \phi_1 \phi_2 dT}_0 + \underbrace{c^2 \int \phi_2^2 dT}_1 = 1$$

$$c^2 + c^2 = 1 \quad 2c^2 = 1$$

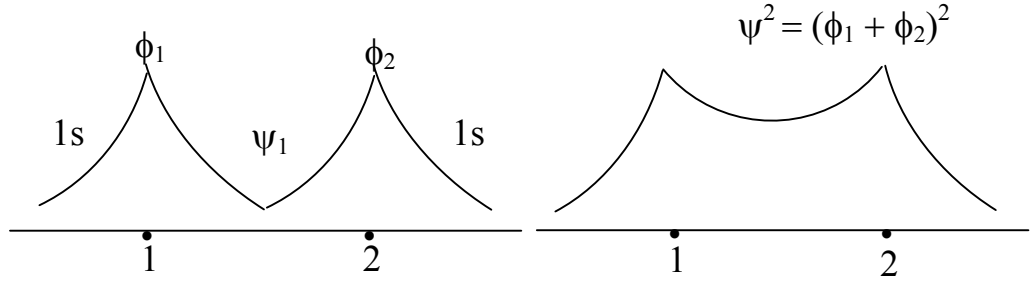
$$c^2 = 1/2 \Rightarrow c = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

ψ_2 için de aynı sonuç çıkar.

$$E = \alpha + \beta \text{ için} \quad \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$$

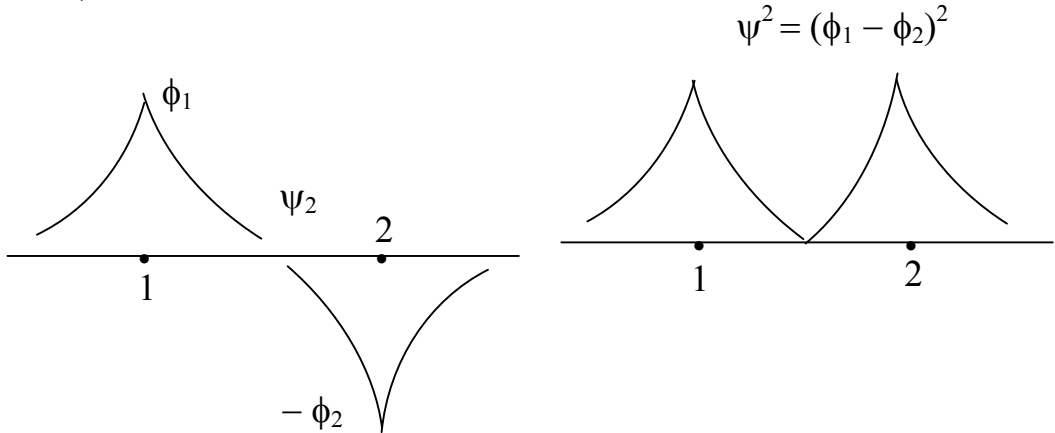
$$E = \alpha - \beta \text{ için} \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$$

Böylelikle H_2 için moleküler dalga fonksiyonlarını bulduk ve gördük ki 2 atomik orbitalin çakışmasından yine iki moleküler orbital oluşmaktadır. Her bir dalga fonksiyonuna karşılık gelen enerjilerin bulunması için α ve β değerlerinin bilinmesi gerekir. Ama bu değerler bilinmese de ϕ_1 ve ϕ_2 'nin ikisinin de işareti (+) dir. ψ_1 ve ψ_2 grafikleri şöyledir:



Görüldüğü gibi elektron çekirdekler arasında bulunmaktadır. ψ moleküler orbitali iki çekirdeği bir arada tutabilir. Yani ψ_1 orbitali “bağ yapıcı” (bonding) orbitaldir.

ψ_2 için ise:



Atomik orbital fonksiyonlarının işaretlerinin farklı olması 1 ve 2 numaralı hidrojen çekirdekleri arasında elektron bulunma ihtimalini sıfır yapar. Bu nedenle ψ_2 orbitalinde bulunan elektronlar iki atom çekirdeğini bir arada tutamazlar. ψ_2 “anti-bağ” (anti-bonding) orbitalidir.

H₂ için MO şemasını şöyle gösterebiliriz;

$$\begin{array}{l} \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 - \phi_2) \quad \text{————} \quad E_2 = \alpha - \beta \text{ için} \\ \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 + \phi_2) \quad \text{——} \updownarrow \text{——} \quad E_1 = \alpha + \beta \text{ için} \end{array}$$

II.2.1. π YAKLAŞIMI

Moleküler orbital dalga fonksiyonları ve enerji seviyeleri LCAO metodu ile hesaplanabilir ancak karmaşık yapıdaki moleküller için yapılan hesaplar giderek zorlaşır ve sonuçta bulunan değerler gerçek değerlerden uzaklaşır. Bu nedenle, hesapları daha kolaylaştırmak ve daha güvenilir değerler elde etmek için “ π yaklaşımı” kullanılır. Buna göre, moleküldeki σ bağlarının tamamının “lokalize” oldukları kabul edilir. Bu bağlar birleştirdikleri atomlar arasında sabit kalan bağlardır. π bağları ise hareketli elektronlardan oluşmuşlardır. π bağları birleştirildikleri bağları değil, moleküldeki tüm bağları etkileyen “delokalize” bağlardır. Bu nedenle σ bağlarının molekülün elektronik özelliklerine katkısının olmadığı kabul edilir. Elektronik özellikler π bağlarından kaynaklanır.

π yaklaşımına göre MO’lerin nasıl bulunduğunu propenil radikali örneği ile görelim.

II.2.1.1. PROPENİL RADİKALİ

π yaklaşımına göre propenil radikali, CH₂ = CH – CH₂• ’nin MO dalga fonksiyonlarının bulunması için sadece π elektronları dikkate alınır. σ bağlarını meydana getiren elektronların radikalin elektronik özelliklerine etki etmedikleri kabul edilir. π elektronları ise p orbitallerinde delokalize olmuşlardır. Üç π elektronu hareketli olduklarından üç karbon atomunu da etkiler.

MO dalga fonksiyonu ψ , karbon atomlarının p orbitallerinin dalga fonksiyonlarının lineer kombinasyonu olarak yazılabilir. Yani üç atomik orbital kullanılmalıdır.

$$\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3$$

Yine H_2 de olduğu gibi varyasyon teorisine göre enerji H_{ij} ve S_{ij} cinsinden yazılır ve enerjinin c_1 , c_2 ve c_3 'e göre türevleri alınıp sıfıra eşitlenirse homojen denklem sistemini oluşturan üç eşitlik bulunur.

$$(H_{11} - E S_{11}) c_1 + (H_{12} - E S_{12}) c_2 + (H_{13} - E S_{13}) c_3 = 0$$

$$(H_{21} - E S_{21}) c_1 + (H_{22} - E S_{22}) c_2 + (H_{23} - E S_{23}) c_3 = 0$$

$$(H_{31} - E S_{31}) c_1 + (H_{32} - E S_{32}) c_2 + (H_{33} - E S_{33}) c_3 = 0$$

Seküler determinant:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E S_{11} & H_{12} - E S_{12} & H_{13} - E S_{13} \\ H_{21} - E S_{21} & H_{22} - E S_{22} & H_{23} - E S_{23} \\ H_{31} - E S_{31} & H_{32} - E S_{32} & H_{33} - E S_{33} \end{vmatrix} = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} i = j \quad H_{ij} = \alpha, \quad S_{ij} = 1 \\ i \neq j \quad H_{ij} = \beta, \quad S_{ij} = 0 \end{array} \right\} \text{(Eğer atomlar birbirine bağlı ise)}$$

$$i \neq j \quad H_{ij} = 0, \quad \text{(Eğer atomlar birbirine bağlı değilse)}$$

determinantta yerine koyulacak olursa;

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha_2 - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha_3 - E \end{vmatrix} = 0$$

Propenil radikalinde üç karbon atomuda aynı çevreye sahip olduklarından $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha$ dır.

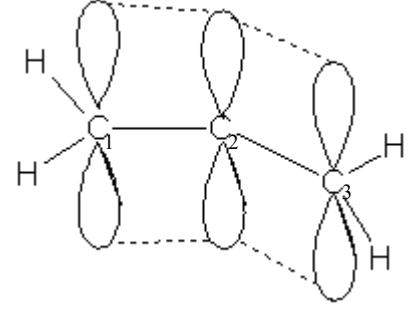
Determinantın bütün terimleri β ya bölünür ise;

$$\begin{vmatrix} \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 & 0 \\ 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 \\ 0 & 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} \end{vmatrix} = 0 \quad \frac{\alpha - E}{\beta} = x \quad \Rightarrow \quad \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Bu determinanti çok daha kısa ve kolay bir yöntem ile de elde edebiliriz.

Esas atom ile bağlantısı olan atomlar

	1	2	3
1	_____	_____	_____
2	_____	_____	_____
3	_____	_____	_____



1. satır 1. atoma aittir. 1. atomun atom 1, 2 ve 3 ile ilişkisini gösterir. Hückel yaklaşımlarını uygulayarak bu satırları direkt olarak yazabiliriz. ($H_{11} - E S_{11}$) kullanarak.

Benzer şekilde 2. ve 3. satırları;

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad x \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & x \end{vmatrix} + 0 \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$x(x^2 - 1) - (x - 0) = 0$$

$$x^3 - x - x = 0 \quad x^3 - 2x = 0$$

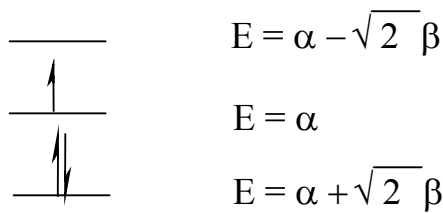
$$x(x^2 - 2) = 0 \quad \Rightarrow \quad x = 0 \quad \text{veya} \quad x^2 = 2 \\ x = \pm \sqrt{2}$$

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta} \text{ 'dan} \quad x = 0 \quad \text{için} \quad E = \alpha$$

$$x = \sqrt{2} \quad \text{için} \quad E = \alpha - \sqrt{2} \beta$$

$$x = -\sqrt{2} \quad \text{için} \quad E = \alpha + \sqrt{2} \beta$$

Enerji seviyelerini şöyle gösterebiliriz;



Propenil radikalinde bulunan üç π elektronundan ikisi iki karbon atomu arasında bir π bağı oluşturmuş, üçüncü elektron ise radikal özelliğini vermiştir. Toplam π -bağ enerjisinin bulunması için her seviyenin enerji değeri bulundurduğu elektron sayısı ile çarpılır ve bütün seviyeler için toplam alınır.

Propenil radikali için toplam bağ enerjisi:

$$E_{\pi} = 2 (\alpha + \sqrt{2} \beta) + \alpha = 3\alpha + 2 \sqrt{2} \beta$$

Enerji seviyelerini gösteren dalga fonksiyonlarının katsayılarını bulalım:

$$\begin{aligned} (H_{11} - E S_{11}) c_1 + (H_{12} - E S_{12}) c_2 + (H_{13} - E S_{13}) c_3 &= 0 \\ (H_{21} - E S_{21}) c_1 + (H_{22} - E S_{22}) c_2 + (H_{23} - E S_{23}) c_3 &= 0 \\ (H_{31} - E S_{31}) c_1 + (H_{32} - E S_{32}) c_2 + (H_{33} - E S_{33}) c_3 &= 0 \end{aligned}$$

I. yol

$$\begin{aligned} (\alpha - E) c_1 + \beta c_2 + 0 &= 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{c_1}{c_2} = - \frac{\beta}{\alpha - E} \\ \beta c_1 + (\alpha - E) c_2 + \beta c_3 &= 0 \\ 0 + \beta c_2 + (\alpha - E) c_3 &= 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{c_2}{c_3} = - \frac{(\alpha - E)}{\beta} \end{aligned}$$

E yerine en düşük seviyenin enerjisi $E = \alpha + \sqrt{2} \beta$ yazılarak düzenlenirse;

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{-\beta}{\alpha - (\alpha + \sqrt{2} \beta)} = \frac{-\beta}{-\sqrt{2} \beta} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad c_1 = \frac{c_2}{\sqrt{2}}$$

$$\frac{c_2}{c_3} = - \frac{\alpha - (\alpha + \sqrt{2} \beta)}{\beta} = \frac{\sqrt{2} \beta}{\beta} = \sqrt{2} \quad c_3 = \frac{c_2}{\sqrt{2}}$$

$$\psi = \underbrace{\frac{c_2}{\sqrt{2}}}_{c_1} \phi_1 + c_2 \phi_2 + \underbrace{\frac{c_2}{\sqrt{2}}}_{c_3} \phi_3$$

En düşük enerji seviyesinin dalga fonksiyonu, bu değerlerin kullanılması ile sadece c_2 cinsinden yazılabilir. c_2 'nin sayısı değerinin bulunabilmesi için normalizasyon şartı kullanılmalıdır.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_1^2 dT = 1 \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{c_2}{\sqrt{2}} \phi_1 + c_2 \phi_2 + \frac{c_2}{\sqrt{2}} \phi_3 \right)^2 dT = 1$$

Parantez açılırsa:

$$\begin{aligned} \frac{c_2^2}{2} \int \phi_1^2 dT + c_2^2 \int \phi_2^2 dT + \frac{c_2^2}{2} \int \phi_3^2 dT + 2 \frac{c_2^2}{\sqrt{2}} \int \phi_1 \phi_2 dT \\ + 2 \frac{c_2^2}{2} \int \phi_1 \phi_3 dT + 2 \frac{c_2^2}{\sqrt{2}} \int \phi_2 \phi_3 dT = 1 \end{aligned}$$

Hückel yaklaşımına göre integraller sırasıyla:

$$\int \phi_1^2 = S_{11} = 1$$

$$\int \phi_2^2 = S_{22} = 1$$

$$\int \phi_3^2 = S_{33} = 1$$

$$\int \phi_1 \phi_2 = S_{12} = 0$$

$$\int \phi_1 \phi_3 = S_{13} = 0$$

$$\int \phi_2 \phi_3 = S_{23} = 0$$

Yerine koyulursa:

$$\frac{c_2^2}{2} + c_2^2 + \frac{c_2^2}{2} = 1$$

$$\frac{4c_2^2}{2} = 1 \quad \Rightarrow \quad c_2^2 = \frac{1}{2} \quad c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$c_1 = \frac{c_2}{\sqrt{2}} \quad \Rightarrow \quad c_1 = \frac{1}{2}$$

$$c_3 = \frac{c_2}{\sqrt{2}} \quad \Rightarrow \quad c_3 = \frac{1}{2}$$

$$\psi_1 = \frac{1}{2} \phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_2 + \frac{1}{2} \phi_3$$

ψ_2 'yi bulmak için aynı yolla;

$$\frac{c_1}{c_2} = -\frac{\beta}{(\alpha - E)} \quad \frac{c_2}{c_3} = -\frac{(\alpha - E)}{\beta}$$

Eşitlikte E yerine $E_2 = \alpha$ konulur.

$$\frac{c_1}{c_2} = -\frac{\beta}{0} \Rightarrow -\beta c_2 = 0 \Rightarrow c_2 = 0$$

$$\frac{c_2}{c_3} = -\frac{0}{\beta} \Rightarrow -\beta c_2 = 0 \Rightarrow c_2 = 0$$

Sayfa 32 deki 2. eşitlik de kullanılırsa:

$$\beta c_1 + (\alpha - E)c_2 + \beta c_3 = 0 \quad c_2 = 0 \Rightarrow \beta c_1 + \beta c_3 = 0$$

$$c_1 + c_3 = 0 \Rightarrow c_1 = -c_3$$

$$\psi_2 = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3$$

\downarrow
 $-c_3$

\downarrow
 0

$$\psi_2 = -c_3 \phi_1 + c_3 \phi_3$$

Normalizasyon koşulu:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (-c_3 \phi_1 + c_3 \phi_3)^2 dT = 1$$

$$c_3 \underbrace{\int \phi_1^2 dT}_1 + c_3^2 \underbrace{\int \phi_3^2 dT}_1 - 2 c_3^2 \underbrace{\int \phi_1 \phi_3 dT}_0 = 1$$

$$c_3^2 + c_3^2 = 1 \quad 2c_3^2 = 1$$

$$c_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\psi_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_3$$

ψ_3 'yi bulmak için;

$$\frac{c_1}{c_2} = -\frac{\beta}{(\alpha - E)} \quad \frac{c_2}{c_3} = -\frac{(\alpha - E)}{\beta}$$

Eşitlikte E yerine $E_2 = \alpha - \sqrt{2} \beta$ konulur.

$$\frac{c_1}{c_2} = -\frac{\beta}{\alpha - \alpha + \sqrt{2} \beta} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad c_1 = -\frac{c_2}{\sqrt{2}}$$

$$\frac{c_2}{c_3} = - \frac{\cancel{\alpha} - \cancel{\alpha} + \sqrt{2} \beta}{\beta} = -\sqrt{2} \quad c_3 = -\frac{c_2}{\sqrt{2}}$$

$$\psi_3 = -\frac{c_2}{\sqrt{2}} \phi_1 + c_2 \phi_2 - \frac{c_2}{\sqrt{2}} \phi_3$$

Normalizasyon koşulu:

$$\int \psi_3^2 dT = 1 \Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{c_2}{\sqrt{2}} \phi_1 + c_2 \phi_2 - \frac{c_2}{\sqrt{2}} \phi_3 \right)^2 dT = 1$$

$$\begin{aligned} \frac{c_2^2}{2} \underbrace{\int \phi_1^2 dT}_1 + c_2^2 \underbrace{\int \phi_2^2 dT}_1 + \frac{c_2^2}{2} \underbrace{\int \phi_3^2 dT}_1 - 2 \frac{c_2^2}{\sqrt{2}} \underbrace{\int \phi_1 \phi_2 dT}_0 \\ + 2 \frac{c_2^2}{2} \underbrace{\int \phi_1 \phi_3 dT}_0 - 2 \frac{c_2^2}{\sqrt{2}} \underbrace{\int \phi_2 \phi_3 dT}_0 = 1 \end{aligned}$$

$$\frac{c_2^2}{2} + c_2^2 + \frac{c_2^2}{2} = 1 \quad c_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\frac{4 c_2^2}{2} = 1 \Rightarrow c_1 = -\frac{c_2}{\sqrt{2}} \Rightarrow c_1 = -\frac{1}{2}$$

$$c_3 = -\frac{c_2}{\sqrt{2}} \Rightarrow c_3 = -\frac{1}{2}$$

$$\psi_3 = \frac{-1}{2} \phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_2 - \frac{1}{2} \phi_3$$

veya $c_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$ ye göre yazılırsa;

$$\psi_3 = \frac{1}{2} \phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_2 + \frac{1}{2} \phi_3$$

II.2.1.2. EŞÇARPAN METODU(II. Yol)

Moleküler orbital dalga fonksiyonlarının katsayılarını bulabilmek için daha sistematik bir yol da “eş çarpan metodu” dur. Özellikle üçten fazla π elektronu olan sistemler için daha uygundur.

Propenil radikaline uygulaması:

1. Seküler determinanttın bir sıra seçilir (genellikle birinci sıra)

2. bu sıranın her elemanının minörleri x cinsinden hesaplanır (Minörlerin işaretleri sırasıyla biri + diğeri – olarak devam eder).

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

1. sıra için:

$$M_1 = \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = x^2 - 1 \quad \text{1. eleman, yani x'e göre} \\ \text{işareti (+)}$$

$$M_2 = - \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & x \end{vmatrix} = -x \quad \text{2. eleman, yani 1'e göre} \\ \text{işareti (-)}$$

$$M_3 = \begin{vmatrix} 1 & x \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = 1 \quad \text{3. eleman, yani 0'e göre} \\ \text{işareti (+)}$$

3. İkinci stepte elde edilen her terimin karesini alarak bu kareler toplanır.

$$(x^2 - 1)^2 + (-x)^2 + (1)^2 = (M_1^2 + M_2^2 + M_3^2)$$

4. Üçüncü stepte elde edilen karelerin toplamının karekökü alınır ve ikinci stepte elde edilen her bir terim bu karelere bölünür.

Propenil radikali için x'e ait üç değer bulmuştuk.

$$x_1 = -\sqrt{2} \quad \text{için} \quad E = \alpha + \sqrt{2} \beta$$

$$x_2 = 0 \quad \text{için} \quad E = \alpha$$

$$x_3 = \sqrt{2} \quad \text{için} \quad E = \alpha - \sqrt{2} \beta$$

Eş çarpan metodunda,

x yerine $-\sqrt{2}$ koyulursa ψ_1 'in katsayısını verir

x yerine 0 koyulursa ψ_2 'in katsayısını verir

x yerine $\sqrt{2}$ koyulursa ψ_3 'in katsayısını verir

$x = -\sqrt{2}$ için:

Step 2: $M_1 = (-\sqrt{2})^2 - 1 = 1$ $M_2 = -(-\sqrt{2}) = \sqrt{2}$ $M_3 = 1$

Step 3: $M_1^2 + M_2^2 + M_3^2 = 1^2 + (-\sqrt{2})^2 + 1^2 = 4$

Step 4:

$$c_1 = \frac{M_1}{\sqrt{M_1^2 + M_2^2 + M_3^2}} = \frac{1}{\sqrt{4}} = \frac{1}{2}$$

$$c_2 = \frac{M_2}{\sqrt{M_1^2 + M_2^2 + M_3^2}} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{4}} = \frac{\sqrt{2}}{2} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$c_3 = \frac{M_3}{\sqrt{M_1^2 + M_2^2 + M_3^2}} = \frac{1}{\sqrt{4}} = \frac{1}{2}$$

$$\psi_1 = \frac{1}{2} \phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_2 + \frac{1}{2} \phi_3$$

$$c_i = \frac{M_i}{\sqrt{\sum M_i^2}}$$

i	M_i	M_i^2	c_i
1	1	1	$\frac{1}{2}$
2	$\sqrt{2}$	2	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
3	1	1	$\frac{1}{2}$

$x = 0$ için:

Step 2: $M_1 = -1$ $M_2 = 0$ $M_3 = 1$

Step 3: $(-1)^2 + 0^2 + 1^2 = 2$

Step 4: $c_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$ $c_2 = 0$ $c_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}$

$$\psi_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_3$$

i	M_i	M_i^2	c_i
1	-1	1	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
2	0	0	0
3	1	1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$

$x = \sqrt{2}$ için:

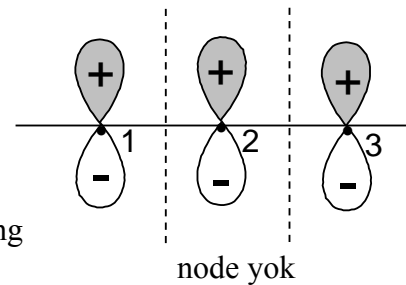
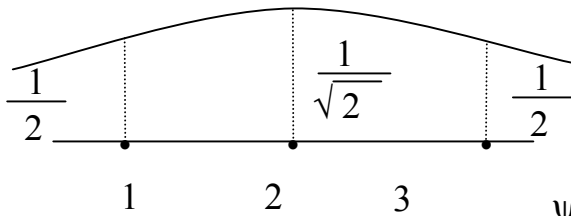
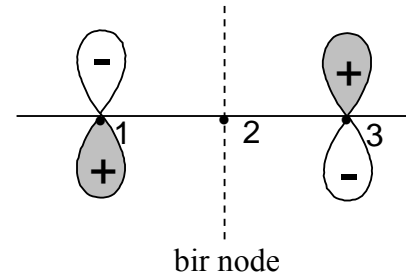
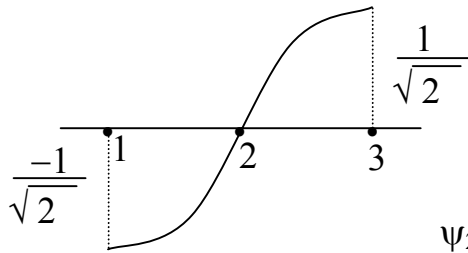
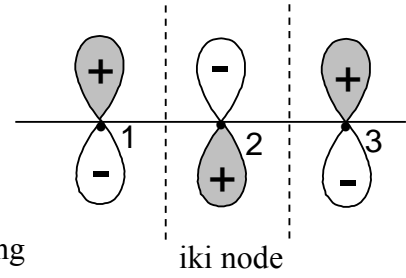
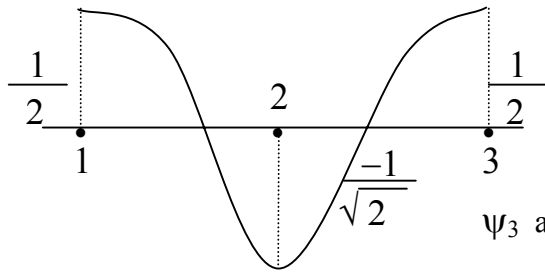
Step 2: $M_1 = (\sqrt{2})^2 - 1 = 1$ $M_2 = -\sqrt{2}$ $M_3 = 1$

Step 3: $1^2 + (-\sqrt{2})^2 + 1^2 = 4$

Step 4: $c_1 = \frac{1}{\sqrt{4}} = \frac{1}{2}$
 $c_2 = -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{4}} = -\frac{\sqrt{2}}{2} = -\frac{1}{\sqrt{2}}$
 $c_3 = \frac{1}{\sqrt{4}} = \frac{1}{2}$

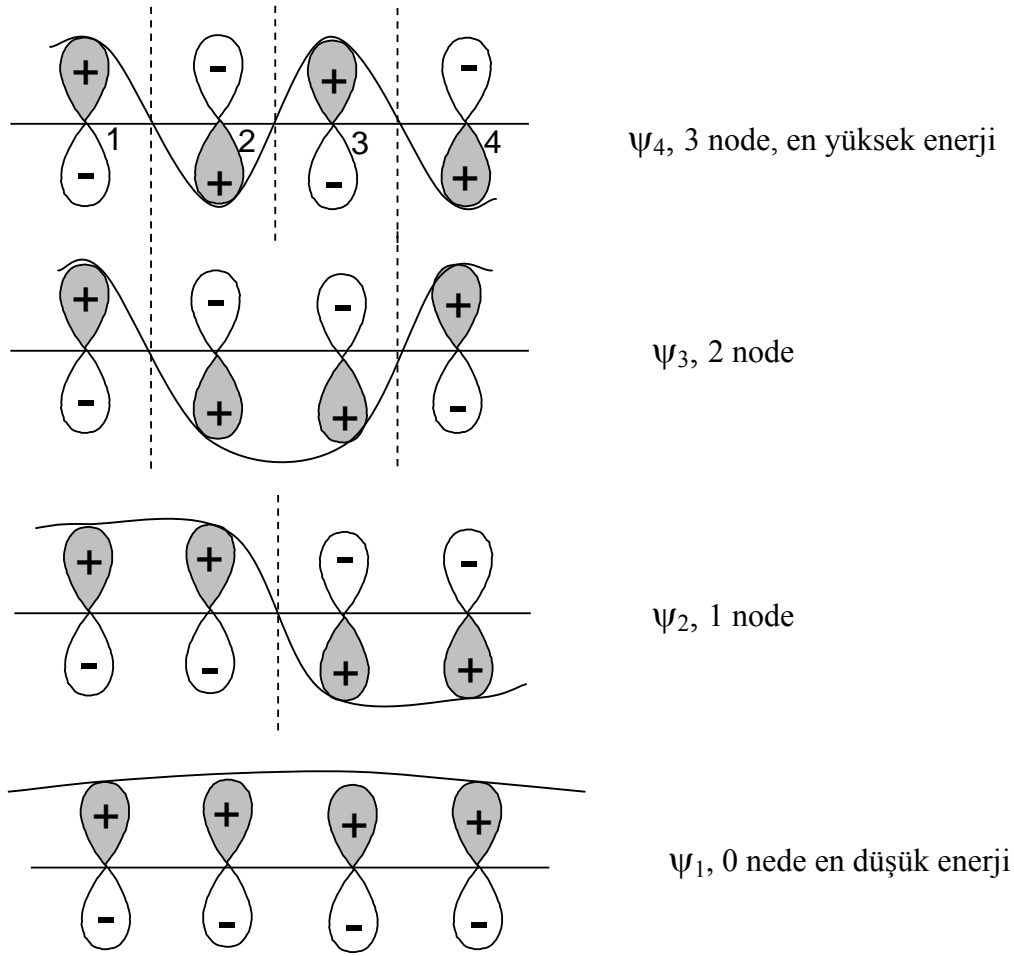
i	M_i	M_i^2	c_i
1	1	1	$\frac{1}{2}$
2	$-\sqrt{2}$	2	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
3	1	1	$\frac{1}{2}$

$$\psi_3 = \frac{1}{2} \phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_2 + \frac{1}{2} \phi_3$$



Node sayısı arttıkça enerji de artar!

Örnek: Bütadienin MO'ları:



Daha kısa şöyle yapabiliriz:

$$\text{III. Yol} \quad \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad x = -\sqrt{2}, 0, \sqrt{2}$$

$$\underline{x = -\sqrt{2} \text{ için:}} \quad -\sqrt{2} c_1 + c_2 = 0 \Rightarrow c_1 = \frac{c_2}{\sqrt{2}}$$

$$c_1 - \sqrt{2} c_2 + c_3 = 0$$

$$c_2 - \sqrt{2} c_3 = 0 \Rightarrow c_3 = \frac{c_2}{\sqrt{2}}$$

2. denklemde yerine koymak bir çözüm getirmez. Bunun yerine normalizasyon koşulundan bir denklem daha elde ederiz;

$$\int (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3)^2 dT = 1$$

$$\int \phi_i \phi_j = 0 \quad \int \phi_i^2 = 1$$

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$$

$$\frac{c_1^2}{2} + c_2^2 + \frac{c_3^2}{2} = 1 \quad \Rightarrow \quad c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad c_2 = c_2 = \frac{1}{2}$$

$$\psi_1 = \frac{1}{2} \phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_2 + \frac{1}{2} \phi_3$$

x = 0 için ;

$$c_2 = 0$$

$$c_1 + c_3 = 0 \quad c_1 = -c_3$$

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$$

$$c_1^2 + 0 + (-c_1)^2 = 1$$

$$2c_1^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad c_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}, \quad c_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\text{veya} \quad c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad c_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_3 \quad \text{veya} \quad \psi_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_3$$

x = \sqrt{2} için ;

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad \begin{cases} \sqrt{2} c_1^2 + c_2^2 + 0 = 0 \\ c_1^2 + \sqrt{2} c_2^2 + c_3 = 0 \\ 0 + c_2^2 + \sqrt{2} c_3 = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} c_2 = -\sqrt{2} c_1 \\ c_2 = -\sqrt{2} c_3 \end{cases} \quad \left. \begin{array}{l} 1. \text{ den} \\ 3. \text{ den} \end{array} \right\} c_1 = c_3$$

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$$

$$c_1^2 + (-\sqrt{2} c_1)^2 + c_3^2 = 1$$

$$c_1^2 + 2c_1^2 + c_1^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad 4c_1^2 = 1 \quad c_1 = \pm \frac{1}{2}$$

$$c_1 = \frac{1}{2} \quad c_3 = \frac{1}{2} \quad \text{iken} \quad c_2 = (-\sqrt{2}) \left(\frac{1}{2}\right) = -\frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2} \phi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \phi_2 + \frac{1}{2} \phi_3$$

II.2.1.3. DELOKALİZASYON ENERJİSİ:

Moleküler orbital hesapları propenil radikali örneğinde π elektronları hareketleri nedeni ile üç karbon atomunu da etkilemektedir. π elektronlarının bu şekilde delokalize oluşları radikale dayanıklılık kazandırır. Bu dayanıklılığın ölçüsü “delokalizasyon enerjisi”dir. Delokalizasyon enerjisinin bulunması için π elektronlarının buldukları atomlar arasında sabit oldukları kabul edilen “lokalize model” için enerji hesapları tekrar edilir.

Delokalize model ile lokalize modelin enerjisi arasındaki fark molekülün delokalizasyon enerjisini verir.

$$DE = E_\pi - E_L$$

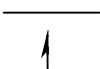
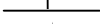

Propenil radikalinin lokalize modelinde, π bağı 1. ve 2. karbonlar arasında sabittir, 3. elektron ise sadece 3. karbon atomunda bulunmaktadır. Lokalize modelin seküler determinanı:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 0 \\ 0 & 0 & x \end{vmatrix} = 0 \quad x^3 - x = x(x^2 - 1) = 0 \quad \begin{array}{c} 2 \\ 1 \quad 3 \end{array}$$

$$x = 0 \quad x = \pm 1$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E S_{11} & H_{12} - E S_{12} & H_{13} - E S_{13} \\ H_{21} - E S_{21} & H_{22} - E S_{22} & H_{23} - E S_{23} \\ H_{31} - E S_{31} & H_{32} - E S_{32} & H_{33} - E S_{33} \end{vmatrix} = 0$$

0
(π bağı ile bağılı değiller)

$x = 1$ için		$E_3 = \alpha - \beta$
$x = 0$ için		$E_2 =$
$x = -1$ için		$E_1 = \alpha + \beta$

$$E_L = 2(\alpha + \beta) + \alpha = 3\alpha + 2\beta$$

$$DE = E_\pi - E_L$$

$$DE = (3\alpha + 2\sqrt{2}\beta) - (3\alpha + 2\beta) = (2\sqrt{2} - 2)\beta = 0.828\beta$$

Propenil radikali için delokalize model lokalize modelden 0.828β kadar daha dayanıklıdır.

Delokalizasyon enerjisi daha kısa bir yöntemle etilen molekülünün π enerjisi kullanılarak da bulunabilir.

Örneğin, bütadien ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$) molekülünün lokalize modeli için iki tane birbirinden izole etilen molekülü düşünebiliriz.

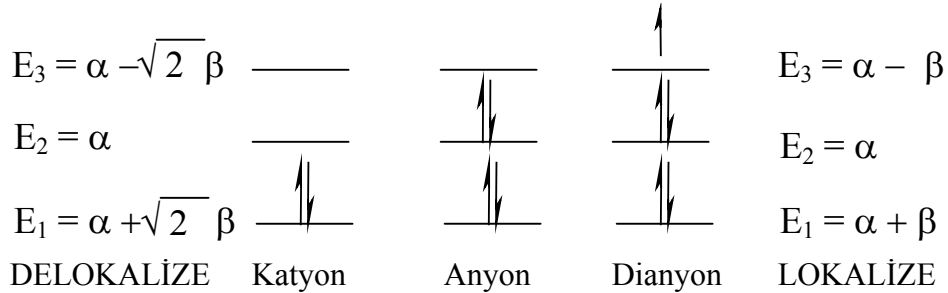
$$D.E = E_\pi(\text{bütadien}) - \underbrace{2E_\pi(\text{etilen})}_{E_L}$$

Propenil radikali için de böyle düşünebiliriz ancak fazladan olan tek bir elektronun enerjisini de çıkartma işlemine dahil etmeliyiz. Yani;

$$E_\pi(\text{etilen}) = 2\alpha + 2\beta$$

$$\begin{aligned} D.E(\text{propenil radikali}) &= E_\pi(\text{propenil radikali}) - E_\pi(\text{etilen}) - \alpha \\ &= (3\alpha + 2\sqrt{2}\beta) - (2\alpha + 2\beta) - \alpha \\ &= 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta - 2\alpha - 2\beta - \alpha = (2\sqrt{2} - 2)\beta \end{aligned}$$

Örnek: Propenil katyonu, anyon ve dianyonu için p bağ enerjisi ve DE hesaplayarak hangisinin en dayanıklı olduğunu buluruz.



$$E_\pi(\text{Katyon}) = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

$$DE = (2\alpha + 2\sqrt{2}\beta) - 2(\alpha + \beta) = (2\sqrt{2} - 2)\beta = 0.828\beta$$

$$E_{\pi} (\text{Anyon}) = 2(\alpha + \sqrt{2} \beta) + 2\alpha = 4\alpha + 2\sqrt{2} \beta$$

$$DE = (4\alpha + 2\sqrt{2} \beta) - 2(\alpha + \beta) - 2\alpha = (2\sqrt{2} - 2) \beta = 0.828 \beta$$

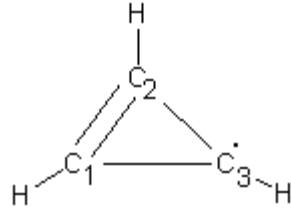
$$E_{\pi} (\text{Dianyon}) = 2(\alpha + \sqrt{2} \beta) + 2\alpha + \alpha - \sqrt{2} \beta = 5\alpha + \sqrt{2} \beta$$

$$DE = (5\alpha + \sqrt{2} \beta) - 2(\alpha + \beta) - 2\alpha - (\alpha - \beta)$$

$$= (5\alpha + \sqrt{2} \beta) - 2\alpha - 2\beta - 2\alpha - \alpha + \beta = (\sqrt{2} - 1) \beta = 0.414 \beta$$

Dianyon, kation, anyon ve radikalden daha dayanıksızdır.

II.2.1.4. SİKLOPROPENİL RADİKALİ



$$\begin{vmatrix} H_{11} - E S_{11} & H_{12} - E S_{12} & H_{13} - E S_{13} \\ H_{21} - E S_{21} & H_{22} - E S_{22} & H_{23} - E S_{23} \\ H_{31} - E S_{31} & H_{32} - E S_{32} & H_{33} - E S_{33} \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

Hepsi β 'ya bölünürse ve

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = x$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$x = 1$ bu denklemi sağlar. O zaman $x^3 - 3x + 2$ 'yi $(x - 1)$ 'e bölüp diğer çarpanları bulalım:

$$\begin{array}{r} x^3 - 3x + 2 \\ -x^3 + x^2 \\ \hline x^2 - 3x + 2 \\ -x^2 + x \\ \hline -2x + 2 \\ -2x + 2 \\ \hline 0 \end{array} \quad \begin{array}{l} \frac{x-1}{x^2+x-2} \\ \swarrow \quad \searrow \\ (x+2)(x-1) \end{array}$$

$$x \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 1 & x \\ 1 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

$$(x^2 - 1) - (x - 1) + (1 - x) = 0$$

$$x^2 - x - x + 1 + 1 - x = 0$$

$$x^2 - 3x + 2 = 0$$

$$(x + 2)(x - 1)(x - 1) = 0$$

$x = -2, +1, +1$ iki tane aynı kök yani aynı E seviyesi olmalı.

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = -2 \Rightarrow \alpha - E = -2\beta \Rightarrow E = \alpha + 2\beta$$

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = 1 \Rightarrow \alpha - E = \beta \Rightarrow E = \alpha - \beta \quad (\text{bu enerji seviyesinden iki tane vardır.})$$

$$\begin{array}{c} \uparrow \\ \text{-----} \end{array} \quad \text{-----} \quad E_2 = E_3 = \alpha + \beta \quad (x = +1 \text{ için})$$

$$\begin{array}{c} \updownarrow \\ \text{-----} \end{array} \quad E_1 = \alpha + 2\beta \quad (x = -2 \text{ için})$$

Aynı enerji seviyelerinden birden fazla varsa bunlara “dejenere enerji seviyeleri” denir. Bu örnekte E_2 ve E_3 dejenere enerjilere sahiptir. Bu durumda genellikle siklik sistemlerde rastlanır.

MO dalga fonksiyonu katsayılarını eş çarpan metodu ile bulmaya çalışalım:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$M_1 = x^2 - 1 = \sqrt{M_1^2 + M_2^2 + M_3^2}$$

$$M_2 = -(x - 1) = 1 - x = \sqrt{(x^2 - 1)^2 + (1 - x)^2 + (1 - x)^2}$$

$$M_3 = 1 - x$$

$x = +1$ için yani $E_2 = E_3 = \alpha - \beta$ için

$$M_1 = 0, M_2 = 0, M_3 = 0 \quad \sqrt{M_1^2 + M_2^2 + M_3^2} = 0 \quad \text{Bu yöntemle bulamıyoruz.}$$

$x = -2$ için

$$c_1 = \frac{4-1}{\sqrt{3^2 + 3^2 + 3^2} = 0} = \frac{3}{\sqrt{27}} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$c_2 = \frac{3}{\sqrt{27}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \quad c_3 = \frac{3}{\sqrt{27}} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_1 + \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_2 + \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_3$$

$x = 1$ için, yani ψ_2 ve ψ_3 'ü bulmak için normal yolu deneyelim.

$$\left. \begin{array}{l} \left| \begin{array}{ccc} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{array} \right| = 0 \\ \left. \begin{array}{l} xc_1 + 1c_2 + 1c_3 = 0 \\ 1c_1 + xc_2 + 1c_3 = 0 \\ 1c_1 + 1c_2 + xc_3 = 0 \end{array} \right\} x = 1 \text{ yazılırsa;} \end{array} \right\}$$

$$c_1 + c_2 + c_3 = 0 \quad (\text{üç kere})$$

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 0 \quad \text{Normalizasyon koşulu}$$

3 bilinmeyen ve 2 denklem var. Sonsuz sayıda çözümü mümkün. Uygun ve kolay bir çözüm seçelim. Mesela, $c_1 = -c_2$, $c_3 = 0$ olsun. Normalizasyon koşulu uygulanırsa:

$$c_1^2 + c_2^2 = 1 \quad c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad c_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

Bu çözüme ψ_2 diyelim.

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_2$$

ψ_3 'ü bulmak için yine sonsuz olasılık vardır. Yine uygun bir tane seçelim ama ψ_3 'ü normalize edebilecek c 'ler seçelim (ψ_2 'yi bulma tecrübemizden yararlanarak) örneğin: $c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$, $c_2 = 0$, $c_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$ olsun.

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_3$$

Ama ψ_2 ve ψ_3 ortogonal olmalıdırlar. Test edelim:

$$S = \int \psi_2 \psi_3 dT = 0 \quad \text{mi?}$$

$$S = \int \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_2 \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_3 \right) dT = ?$$

$$S = \frac{1}{2} \int \phi_1^2 dT - \frac{1}{2} \int \phi_1 \phi_3 dT - \frac{1}{2} \int \phi_1 \phi_2 dT + \frac{1}{2} \int \phi_2 \phi_3 dT$$

$$S = \frac{1}{2} \neq 0$$

ψ_2 ve ψ_3 ortogonal değildir!

ψ_3 Schmidt ortogonalizasyon işlemine göre ψ_2 'i ortogonal hale getirelim. ψ_3 'ün ψ_2 'ye ortogonal yeni haline ψ_3' diyelim.

$$\psi_3' = \psi_3 - S\psi_2 \quad S = \int \psi_2 \psi_3 dT = \frac{1}{2}$$

$$\psi_3' = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_3 \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_2 \right)$$

$$= \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{2\sqrt{2}} \right) \phi_1 + \frac{1}{2\sqrt{2}} \phi_2 - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_3$$

$$= \left(\frac{1}{2\sqrt{2}} \phi_1 + \frac{1}{2\sqrt{2}} \phi_2 - \frac{2}{2\sqrt{2}} \phi_3 \right)$$

$$\psi_3' = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\phi_1 + \phi_2 - \phi_3)$$

Bu fonksiyon ψ_2 'e göre ortogonal ama normalize değil.

Tekrar normalize edersek:

$$\psi_3'' = N (\phi_1 + \phi_2 - \phi_3)$$

$$\int \psi_3''^2 dT = 1 \quad \text{Normalizasyon koşulu}$$

$$N^2 \int (\phi_1 + \phi_2 - \phi_3)^2 dT = 1$$

$$N^2 \left(\underbrace{\int \phi_1^2 dT}_1 + \underbrace{\int \phi_2^2 dT}_1 + 4 \underbrace{\int \phi_3^2 dT}_1 = 1 \right)$$

$$6 N^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad N^2 = \frac{1}{6} \quad N = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

$$\psi_3'' = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 + \phi_2 - 2\phi_3)$$

Hem normal hem ortogonal \Rightarrow doğru bir çözüm olmalı.

$x = -2$ için

$$\text{I / } -2c_1 + c_2 + c_3 = 0 \quad c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$$

$$\text{II / } c_1 - 2c_2 + c_3 = 0$$

$$\text{III / } \underline{c_1 + c_2 - 2c_3 = 0}$$

$$\text{I / } c_2 + c_3 = 2c_1 \Rightarrow c_1 = \frac{c_2 + c_3}{2}$$

$$\text{II / } c_2 = \frac{c_1 + c_3}{2}$$

$$\text{III / } c_3 = \frac{c_1 + c_2}{2}$$

$$c_3 = \frac{c_2 + \frac{c_1}{2} + \frac{c_1}{2}}{2} = \frac{c_2}{2} + \frac{c_1}{4} + \frac{c_2}{4}$$

$$\frac{4c_1 + c_1}{4} = \frac{2c_2 + c_2}{4} \quad 3c_1 = 3c_2 \quad c_1 = c_2$$

$$c_3 = \frac{\frac{c_1 + c_3}{2} + c_3}{2} \quad c_1 = \frac{c_1}{4} + \frac{c_3}{4} + \frac{c_3}{2}$$

$$\frac{4c_1 + c_1}{4} = \frac{3c_3}{4} \Rightarrow 3c_1 = 3c_3 \\ c_1 = c_3$$

$$c_1 = c_2 = c_3 = c \quad c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$$

$$c^2 + c^2 + c^2 = 1 \quad 3c^2 = 1 \quad c^2 = \frac{1}{3} \quad c = \pm \frac{1}{\sqrt{3}}$$

Eş Çarpan Yöntemi daha kolay bir yöntemdir:

$$c_1 = \frac{M_1}{\sqrt{M_1^2 + M_2^2 + M_3^2}}$$

$$M_1 = x^2 - 1$$

$$M_2 = -(x^2 - 1) = 1 - x$$

$$c_2 = \frac{M_2}{\sqrt{M_1^2 + M_2^2 + M_3^2}}$$

$$M_3 = 1 - x$$

$x = -2$ koyulursa

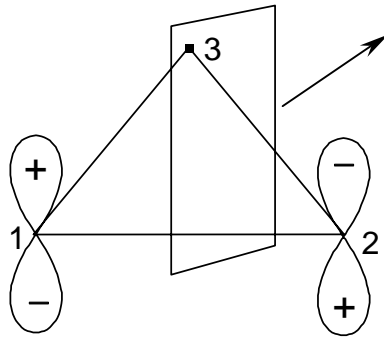
$$c_3 = \frac{M_1}{\sqrt{M_1^2 + M_2^2 + M_3^2}}$$

$$M_1 = 4 - 1 = 3$$

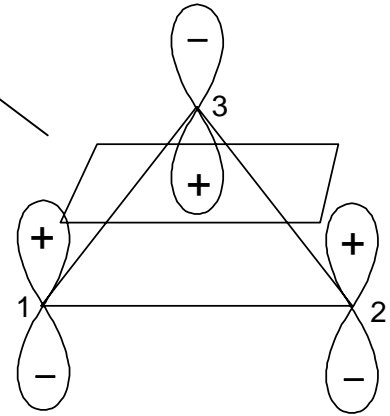
$$M_2 = 1 + 2 = 3$$

$$c_1 = \frac{3}{\sqrt{27}} = \frac{\cancel{3}}{\cancel{3}\sqrt{3}} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$c_1 = c_2 = c_3 \quad M_3 = 1 + 2 = 3$$



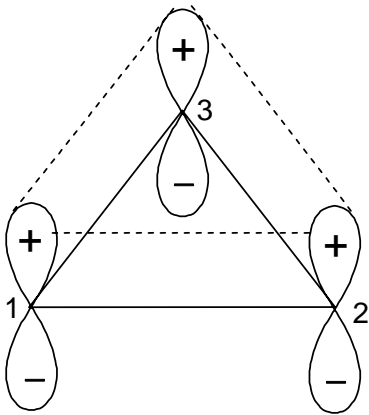
Düğüm düzlemi
(nodal plane)



$$E_2 = E_3 = \alpha - \beta$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_2$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} \phi_1 + \frac{1}{\sqrt{6}} \phi_2 - \frac{2}{\sqrt{6}} \phi_3$$



$$E_1 = \alpha + 2\beta$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_1 + \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_2 + \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_3$$

Düğüm yok (no node)

MO₁ ψ_1 3 bonding ($c_1 - c_2, c_1 - c_3, c_2 - c_3$)

MO₂ ψ_2 1 antibonding ($c_1 - c_2$)
2 nonbonding ($c_1 - c_3, c_2 - c_3$) } 1 düğüm düzlemi

MO₂ ψ_3 2 antibonding ($c_1 - c_3, c_2 - c_3$)
1 nonbonding ($c_1 - c_2$) } 1 düğüm düzlemi

HMO teorisinin başarısı halkalı konjüge polienlerin kararlılıkları karşılaştırıldığında daha iyi görülebilir.

II.2.2. HÜCKEL KURALI

Toplam elektron sayısı $4n + 2$ (n tam sayı) olan planar monosiklik bileşikler aromatik özellik gösterir.

Bu kurala göre:

Siklobütadien $\Rightarrow 4 \pi e^- \Rightarrow$ aromatik değil

Benzen $\Rightarrow 6 \pi e^- \Rightarrow$ aromatik

Bunu daha iyi anlamak için HMO hesaplarını incelemekte fayda vardır.

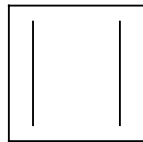
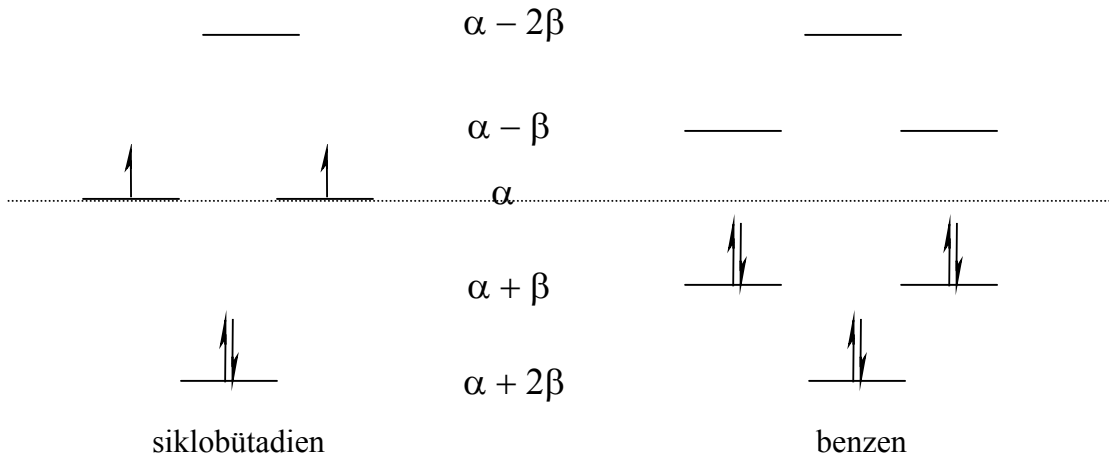
Siklik polienler için, enerji seviyelerinin çözümü genelleştirilerek şu şekilde formüle edilebilir:

$$E = \alpha + x_k \beta \quad x_k = 2 \cos(2k\pi/n)$$

$$k = 0, 1, 2, \dots (n-1)$$

n halkadaki karbon atomu sayısı (π -merkezi sayısı)

Bu formüle göre siklobütadien ve benzen'in enerji seviyeleri şöyle elde edilir.



$$n = 4$$

$$E = \alpha + x_k \beta$$

$$x_k = 2 \cos(2k\pi/n)$$

$$k = 0, 1, 2, \dots (n-1)$$

$$x_0 = 2 \cos(2 \cdot 0 \cdot \pi/4) = 2 \cos 0 = 2$$

$$x_0 = 2 \Rightarrow E = \alpha + 2\beta$$

$$x_1 = 2 \cos(2 \cdot 1 \cdot \pi/4) = 2 \cos \pi/2 = 0$$

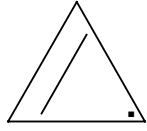
$$x_1 = 0 \Rightarrow E = \alpha$$

$$x_2 = 2 \cos(2 \cdot 2 \cdot \pi/4) = 2 \cos \pi = -2$$

$$x_2 = -2 \Rightarrow E = \alpha - 2\beta$$

$$x_3 = 2 \cos(2 \cdot 3 \cdot \pi/4) = 2 \cos 3\pi/2 = 0$$

$$x_3 = 0 \Rightarrow E = \alpha$$



$$n = 3 \quad E = \alpha + x_k \beta$$

$$x_k = 2 \cos(2k\pi/n)$$

$$k = 0, 1, 2, \dots (n - 1)$$

$$x_0 = 2 \cos(2 \cdot 0 \cdot \pi/3) = 2 \cos 0 = 2$$

$$x_0 = 2 \Rightarrow E_1 = \alpha + 2\beta$$

$$x_1 = 2 \cos(2 \cdot 1 \cdot \pi/3) = 2 \cos 2\pi/3 = -1$$

$$x_1 = -1 \Rightarrow E_2 = \alpha - \beta$$

$$x_2 = 2 \cos(2 \cdot 2 \cdot \pi/3) = 2 \cos 4\pi/3 = -1$$

$$x_2 = -1 \Rightarrow E_3 = \alpha - \beta$$

$$\text{Benzen için } E\pi = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta)$$

$$= 6\alpha + 8\beta$$

$$D.E = 6\alpha + 8\beta - 3(2\alpha + 2\beta) = 2\beta$$

$$E\pi (\text{etilen})$$

$$\text{Siklobütadien için } E\pi = 2(\alpha + 2\beta) + 2\alpha$$

$$= 4\alpha + 4\beta$$

$$D.E = 4\alpha + 4\beta - 2(2\alpha + 2\beta) = 0$$

$$E\pi (\text{etilen})$$

$E\pi = 4\alpha + 4\beta$ iki izole çift bağın π -bağı enerjisine eşdeğer olduğundan D.E sıfırdır. Yani HMO teorisi siklobütadien için bir dayanıklılık tespit edememiştir. Ayrıca molekül iki tane çiftleşmemiş elektrona sahiptir ki bu da onun oldukça reaktif bir madde olduğunu gösterir. İki konjüge çift bağ siklobütadiene ekstra kararlılık kazandıramaz.

$4n$ tane π elektrona sahip halkaların hepsinde bu durumun aynı olduğunu görürüz. Bu yüzden $4n$ π -elektron sistemleri aromatik değildir ve kararsızdır.

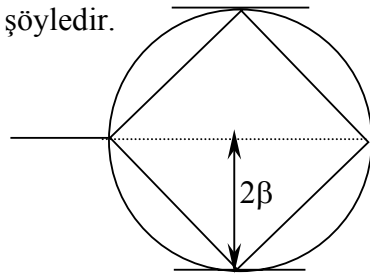
$4n + 2$ tane π elektronu olan halkalı yapılarda ise benzendeki gibi bütün elektronlar çiftleşmiştir. Hückel aromatiklik kuralının temelini bu özellik oluşturur.

II.2.3.FROST ÇEMBERİ

Halkalı doymamış bileşiklerin HMO' larını kolayca çizebilmek için bir yöntemdir. n kenarı olan düzgün bir poligen çapı 4β olan bir çemberin içine bir köşesi en alt noktaya düşecek şekilde yerleştirilir. Poligen'in çembere değen bütün köşeleri bir enerji seviyesine karşılık gelir.

Siklobütadien ve benzen'in Frost çemberinden elde edilen enerji seviyeleri

şöyledir.



siklobütadien

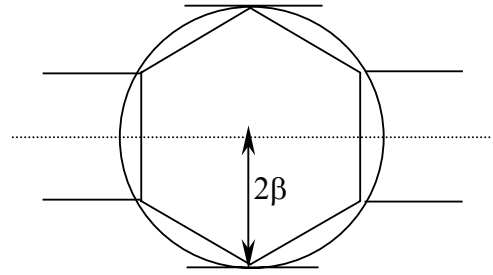
$$\alpha - 2\beta$$

$$\alpha - \beta$$

$$\alpha$$

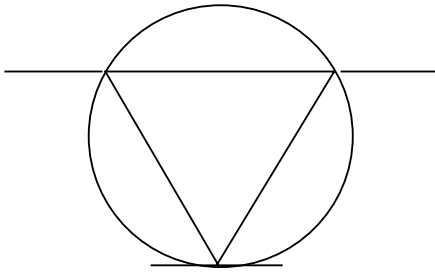
$$\alpha + \beta$$

$$\alpha + 2\beta$$

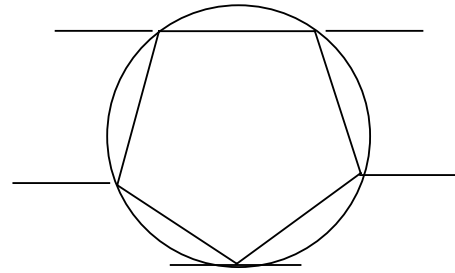


benzen

Tek sayıda atom bulunduran halkalarda ise:



$C_3 H_3$ sistemi



$C_5 H_5$ sistemi

Frost çemberi halkalı olmayan düz konjüge sistemlere de uygulanabilir. Bunun için:

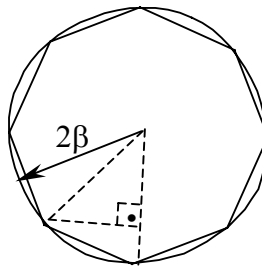
1. n sayıda karbonu olan bir zincir için $2n + 2$ köşesi olan bir poligen çemberin içine oturtulur.
2. En alt ve en üsttekiler haricinde bütün kesen köşeleri dejenerelikleri iptal edilerek enerji seviyesi olarak hesaplanır.

Örnek:

Alil sistemi için

$$n = 3 \Rightarrow$$

$2n + 2 = 8$ sekizgen çizilir.



$$E_1 = \alpha - \sqrt{2} \beta$$

$$E_2 = \alpha$$

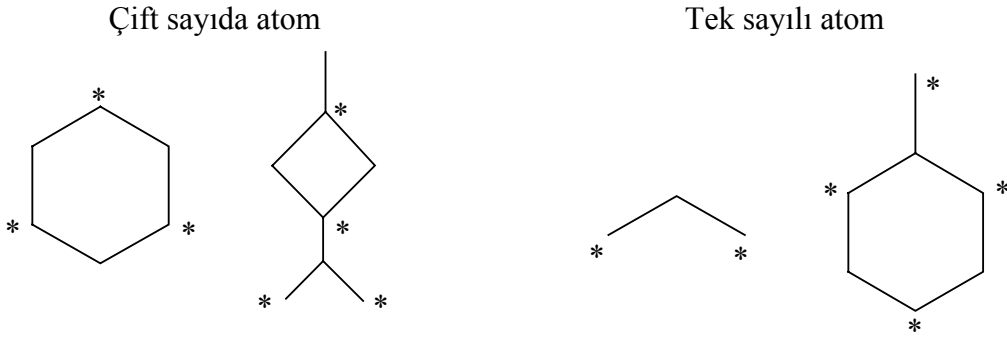
$$E_3 = \alpha + \sqrt{2} \beta$$

II.2.4.ALTERNANAT – NONALTERNANAT SİSTEMLER

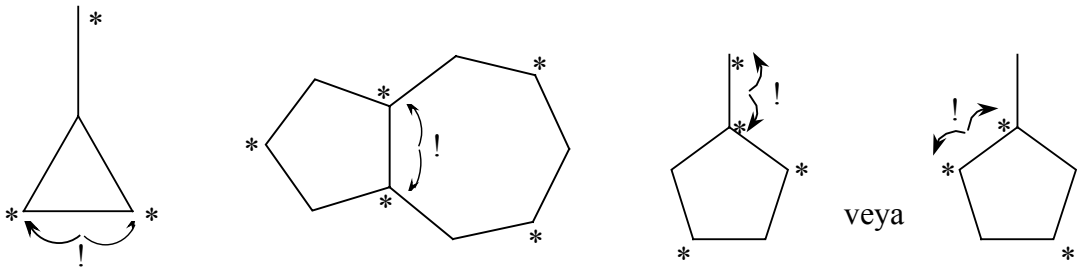
Halkasında tek sayıda atomu bulunan sistemlere “nonalternant”, diğer bütün doymamış sistemlere (halkalı veya halkasız) “alternant” sistemler denir. Bir konjüge bileşiğin iskeletindeki atomları birer atom atlayarak yıldızlar ile işaretleyecek olursak alternant sistemlerde yanyana yıldızlı yada yıldızsız olmaz. Nonalternant sistemlerde ise mutlaka yanyana iki atom yıldızlı yada yıldızsız kalır.

Alternant sistemlerde toplam atomların sayısı çift veya tek olabilir ama bileşiğin yapısında halka varsa bu halka çift sayıda atomlardan oluşmuş olmalıdır, aksi takdirde non alternant sisteme dönüşür.

Alternant sistemlere örnekler:



Nonalternant sistemlere örnekler:



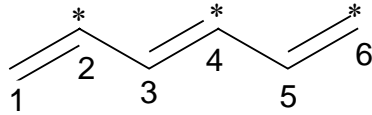
Böyle bir sistemde her nasıl denersek deneyelim hep iki yıldızlı veya iki yıldızsız atom yan yana kalır.

II.2.5. HMO TEORİSİNİN GENEL KURALLARI:

Şu ana kadar gördüğümüz örnekler çoğaltılıp sonuçları birbirleri ile karşılaştırılırsa bazı genellemeler yapılabilir.

1. Bir π -elektron sistemi n tane atomik orbitalden oluşmuşsa yine n tane moleküler orbitali olmalıdır.

2. En düşük enerji seviyesine, E_1 , karşılık gelen MO'de yani ψ_1 , atomik orbitallerin hepsi aynı işaretlidir (hepsi + veya hepsi -).
3. MO'lardaki node sayısı enerji arttıkça artar.
4. Lineer π -elektron sistemlerinde MO ψ_j deki node sayısı $j-1$ dir.
5. Halkalı π -elektron sistemlerinde de en düşük enerjiye karşılık gelen MO hiç node içermez. Eğer atom sayısı çift sayı ise en yüksek enerjili MO, ψ_n (n atom sayısı) $n/2$ sayıda node içerir.
6. Alternat π -elektron sistemlerinde, her bir ψ_j MO'ine karşılık gelen başka bir MO, ψ_{n-j+1} ($j = 1, 2, \dots, n$) vardır ki bu MO de sadece AO katsayılarının işaretleri değişir. Yani ψ_j yıldızlı atomları temsil ediyorsa ψ_{n-j+1} yıldızsız atomları temsil eder veya tam tersi.



Yalnızca *'lı atomların katsayılarının işareti değişir veya yalnızca *'sızların

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

$$n - j + 1 = 6 - 1 + 1 = 6$$

$$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6) = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$$

ψ_1 in eşi ψ_6

7. n tane π merkezi olan tekli veya çiftli halkalı sistemlerde seküler determinantın kökleri şu formülle hesaplanabilir:

$$x_k = 2 \cos(2k\pi/n) \quad k = 0, 1, 2, \dots (n-1)$$

8. n tane merkezi olan lineer konjüge sistemlerde seküler determinantın kökleri şöyle hesaplanır.

$$x_k = -2 \cos(2k\pi/n+1) \quad k = 0, 1, 2, \dots n$$

II.2.6. "PAIRING" (EŞLEŞME) TEOREMİ

Alternant sistemler için :

1. Enerji seviyeleri birbirleri ile eşleşmiştir, öyle ki her $E = \alpha + k \beta$ için bir $E = \alpha - k \beta$ bulunur.
2. MO'ler de eşleşmiştir öyle ki her bir MO için AO katsayılarının ters işaretlisinden oluşan başka bir MO daha vardır.
3. Tek sayılı alternant sistemlerde MO sayısı de tek sayıdır ve bu MO lerden biri başka hiç bir MO ile eşleşmeyen non-bonding MO'dir. (ortadaki MO)

II.3. MO HESAPLARININ KULLANIM ALANLARI

II.3.1 YÜK YOĞUNLUĞU (CHARGE DENSITY)

LCAO metoduna göre, i ve j atomlarından oluşmuş bir molekülün dalga fonksiyonu, ψ , $\psi = c_i \phi_i + c_j \phi_j$ şeklinde yazılır.

Moleküler orbitalde bulunan bir elektronun dT hacim elemanı içinde bulunma ihtimali:

$$\int \psi dT = c_i^2 \int \phi_i^2 dT + c_j^2 \int \phi_j^2 dT$$

Yani , $c_i^2 \Rightarrow$ elektronun, ϕ_i AO'inde bulunma ihtimali ile orantılıdır.

$c_j^2 \Rightarrow$ elektronun, ϕ_j AO'inde bulunma ihtimali ile orantılıdır.

veya: $c_i^2 \Rightarrow i$ atomundaki elektron yoğunluğu

$c_j^2 \Rightarrow j$ atomundaki elektron yoğunluğudur.

Molekülün herhangi bir atomunun toplam elektron yoğunluğu ise dolu olan MO'lerdeki her elektronun yoğunluk katkılarının toplamıdır. q_i ile gösterilir.

$$q_i = \sum n c_i^2 \quad n = \text{MO'deki elektron sayısı}$$

Örnek: Propenil radikali için enerji seviyelerini şöyle gösterebiliriz;

—	$E = \alpha - \sqrt{2} \beta$	$\psi_1 = \frac{1}{2} \phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_2 + \frac{1}{2} \phi_3$
↑	$E = \alpha$	$\psi_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_3$
↑↓	$E = \alpha + \sqrt{2} \beta$	$\psi_3 = \frac{1}{2} \phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_2 + \frac{1}{2} \phi_3$

olduğunu bulmuştuk. Her bir C atomunun elektron yoğunluğunu bulalım.

$$q_1 = 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 0\left(\frac{1}{2}\right)^2$$

$$q_1 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

$$q_2 = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 1(0)^2 + 0\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$$

$$q_3 = 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 0\left(\frac{1}{2}\right)^2 = 1$$

Yük yoğunluğu, $Z_i = 1.00 - q_i$ demektir.

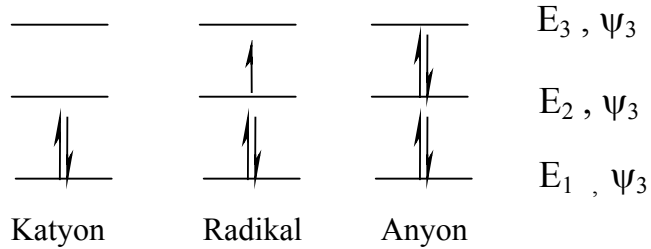
$$Z_1 = 1.00 - q_1 = 1 - 1 = 0$$

$$Z_2 = 1.00 - q_2 = 0$$

$$Z_3 = 1.00 - q_3 = 0$$

Görüldüğü gibi her atomun elektrik yükü sıfırdır. Atomların yük yoğunlukları toplamı molekülün yük yoğunluğunu vereceğinden, bu sonuçlara göre propenil radikali nötraldir.

Örnek: Propenil katyonu ve anyonu için karbon atomlarının yük yoğunluklarını ve moleküllerin yüklerini hesaplayalım.



Propenil katyonunda sadece ψ_1 orbitalinde 2 elektron vardır. C atomlarının yük yoğunlukları:

$$Z_1 = 1 - q_1$$

$$Z_2 = 1 - q_2$$

$$Z_1 = 1 - \left[2\left(\frac{1}{2}\right)^2\right] = \frac{1}{2}$$

$$Z_2 = 1 - \left[2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2\right] = 0$$

$$Z_3 = 1 - q_3$$

$$Z_3 = 1 - \left[2\left(\frac{1}{2}\right)^2\right] = \frac{1}{2}$$

$$\text{Molekülün yük yoğunluğu} = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1$$

Uçlardaki atomlar - yüklü, ortadaki atom ise nötraldir.

Böyle bir bilgi bizi, bu molekül başka moleküllerle kimyasal reaksiyona girdiğinde nasıl bir mekanizma takip edeceği veya ne gibi ürünler oluşabileceği hakkında fikir sahibi yapar.

Örneğin propenil anyonu elektrofilik saldırıya maruz kalırsa bu saldırının ortadaki karbona değil kenarlardakilere daha kolay olacağını söyleyebiliriz.

II.3.2. BAĞ MERTEBESİ (BOND ORDER)

σ bağları lokalize olduklarından iki atom arasında tek bir bağ var ise bağ mertebesi birdir. Fakat çifte bağlı moleküllerde, π elektronları moleküldeki atomların tamamını etkileyecek biçimde hareket ederler. Bu nedenle, π elektronlarının yoğunlukları bazı atomlar arasında fazla bazı atomlar arasında ise az olur. Elektron yoğunluğunun daha fazla olduğu atomlar diğerlerine göre daha kuvvetli bağlanmışlardır. Bu π -bağ kuvvetinin büyüklüğünü bulabilmek için iki atom arasındaki elektron yoğunluğu, MO dalga fonksiyonlarını kullanarak hesaplanır.

İki atom arasındaki π -elektron yoğunluğuna “hareketli bağ mertebesi” denir.

$$P_{ij} = \sum \varphi \text{ dolu } n c_i c_j$$

i ve j atomları arasındaki MO “bağ yapıcı” ise P_{ij} pozitif, “nonbonding” ise sıfır, “anti-bağ” ise negatiftir.

Hareketli bağ mertebesi iki atom arasındaki π -bağın kuvvetini gösterir. Bağ uzunlukları, bağ kuvvetleri ile ters orantılı olduğundan, P_{ij} aynı zamanda bağın uzunluğu hakkında da fikir vermektedir.

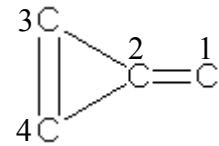
Örnek: Metilen siklopropen için MO’ler aşağıda verilmiştir.

$$\psi_1 = 0.282 \phi_1 + 0.612 \phi_2 + 0.523 \phi_3 + 0.523 \phi_4$$

$$\psi_2 = -0.815 \phi_1 - 0.254 \phi_2 + 0.368 \phi_3 + 0.368 \phi_4$$

$$\psi_3 = 0.707 \phi_3 - 0.707 \phi_4$$

$$\psi_4 = 0.506 \phi_1 - 0.749 \phi_2 + 0.302 \phi_3 + 0.302 \phi_4$$



- Her atom üzerindeki elektron yoğunluğunu hesaplayın
- Her bağın bağ mertebesini hesaplayın.

Çözüm:

$$a) \quad q_1 = 2(0.282)^2 + 2(-0.815)^2 = 1.487$$

$$q_2 = 2(0.612)^2 + 2(-0.254)^2 = 0.878$$

$$q_3 = 2(0.523)^2 + 2(0.368)^2 = 0.818$$

$$q_4 = 2(0.523)^2 + 2(0.368)^2 = 0.818$$

b)

$$P_{12} = 2(0.282)(0.612) + 2(-0.815)(-0.254) = 0.759$$

$$P_{23} = 2(0.612)(0.523) + 2(-0.254)(0.368) = 0.453$$

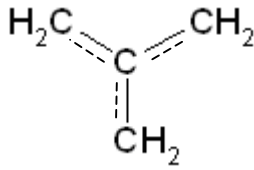
$$P_{24} = 2(0.612)(0.523) + 2(-0.254)(0.368) = 0.453$$

$$P_{34} = 2(0.523)(0.523) + 2(0.368)(0.368) = 0.818$$

Bu sonuçlara göre 1. ve 2. atomlar arasındaki ve 3. ve 4. atomlar arasındaki bağlar 2-3 ve 2-4 arasındakilerden daha kuvvetlidir.

II.3.3. SERBEST VALANS İNDEKSİ (FREE VALANCY INDEX)

Serbestlik valans indeksi π bağı içeren moleküllerdeki karbon atomlarının bağlayıcı kuvvetlerini belirten bir değerdir. Görüldüğü gibi hareketli bağ mertebesi birden küçüktür. Bu değerler, karbon atomlarının diğer atomları bağlayıcı kuvvetlerinin tamamını kullanmadıklarını gösterir. Karbon atomlarının hareketli bağ mertebelerinin en büyük olduğu molekül trimetilenmetandır.



Bu molekülde, ortadaki C atomu en büyük bağlayıcı özelliğe sahiptir. Bu atom bağlayıcı kuvvetinin tamamını kullanır ve başka hiçbir atom ile π bağı oluşturamaz. Bu moleküldeki her bağın hareketli bağ mertebesi;

$P_1 = P_2 = P_3 = \frac{\sqrt{3}}{3}$ tür. Merkezi C atomu π bağları ile üç ayrı C'ye bağlı olduğundan merkezi C atomunun hareketli bağ mertebeleri toplamı

$3\left(\frac{\sqrt{3}}{3}\right) = \sqrt{3} = 1.732$ dir. Konjuge π bağı içeren moleküllerde bulunan C atomlarının serbest valans indeksleri bu değer temel alınarak şöyle hesaplanır:

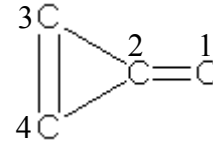
$$F_i = 1.732 - \sum P_{ij}$$

C atomlarının serbest valans indeksi en fazla 1.732 olabilir. Trimetilenmetan molekülünde ortadaki atom için $F = 0$ dır. Yani ortadaki atom bütün bağlayıcı kuvvetlerini kullanmıştır. F değeri ne kadar büyükse C atomunun açıkta kalan o kadar çok bağlayıcı kuvveti vardır ve başka atomlarla π bağı oluşturabilir.

F kuvveti genellikle radikal saldırılara karşı reaktifliği gösterir.

Örnek: Metilensiklopropen için bir önceki örnekten devam edersek her karbonun serbestlik valans indeksini hesaplayalım.

$$\begin{aligned}
 F_1 &= \sqrt{3} - \sum P_{ij} \\
 &= \sqrt{3} - P_{12} \\
 &= \sqrt{3} - 0.759 = 0.97 \\
 &= 1.732 - 0.759 = \underline{0.97}
 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 F_2 &= 1.732 - (P_{21} + P_{23} + P_{24}) \\
 &= 1.732 - (0.759 + 0.453 + 0.453) \\
 &= 1.732 - 1.665 = \underline{0.07}
 \end{aligned}$$

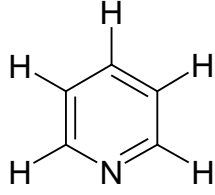
$$\begin{aligned}
 F_3 &= 1.732 - (P_{32} + P_{34}) \\
 &= 1.732 - (0.453 + 0.818) \\
 &= 1.732 - 1.271 = \underline{0.46}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F_4 &= 1.732 - (P_{42} + P_{43}) \\
 &= 1.732 - (0.453 + 0.818) \\
 &= 1.732 - 1.271 = \underline{0.46}
 \end{aligned}$$

Bu sonuçlara göre: Bağ yapma kuvveti en fazla olan atom 1 numara en reaktif atomdur. C_3 ve C_4 daha az ve eşit miktarda reaktiftir. C_2 ise bağ yapma kuvvetinin hemen hemen hepsini kullandığından reaktif değildir.

II.4. HETERO ATOMİK MOLEKÜLLER

II.4.1. PİRİDİN



C üzerindeki πe^- , E_π 'ye katkısı $\Rightarrow \alpha$

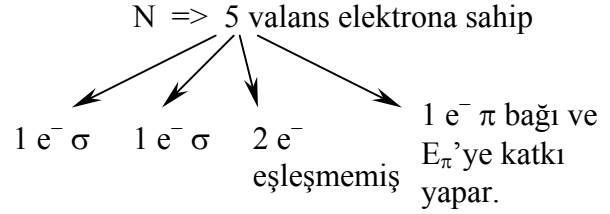
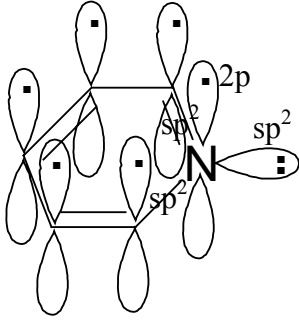
N üzerindeki πe^- , E_π 'ye katkısı $\Rightarrow \alpha' = \alpha + h \beta$

($h \Rightarrow$ teorik sonuçlara deneyseller ile uyum sağlatılarak elde edilen bir parametredir.)

C – N bağındaki π elektronlarının E_π 'ye katkısı $\Rightarrow \beta' = k\beta$

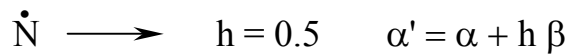
$k \Rightarrow$ deneysel olarak bulunur.

h seçimi:



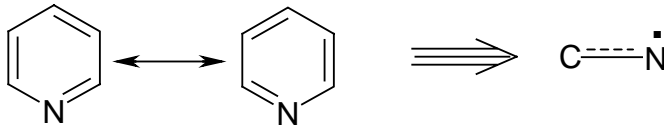
Tablo 8-3'ten \dot{N} seçilmeli çünkü N E_π enerjisine 1 elektronla katkıda bulunur.

Tabloda h değerleri:



k seçimi:

Piridin C – N bağları, benzendekine benzer



Yani tekli ve çiftli bağın averajıdır.

Tablodan $C \text{---} \dot{N}$ için k değeri $k=1.0$ seçilir.

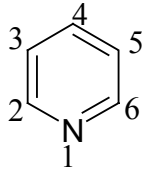
$C \text{---} C$ için k değeri $k=1.0$ seçilir.

$\beta' = 1.0 \beta \Rightarrow \beta' = \beta$

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta} \quad \text{idi.}$$

$$x' = \frac{\alpha' - E}{\beta} = \frac{(\overbrace{\alpha + 0.5\beta}^{\alpha'}) - E}{\beta} = \frac{\overbrace{\alpha - E}^x}{\beta} + \frac{0.5\beta}{\beta} = x + 0.5$$

Pridin Hückel determinanı:



Yalnız diyagonal terimlerde x yerine $x + 0.5$ koyuldu. (çünkü $\beta' = \beta$ bulundu)

$$\begin{vmatrix} x + 0.5 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\alpha - E}{\beta} \quad \text{yerine} \quad \frac{\alpha' - E}{\beta} \\ \beta \quad \quad \quad \text{yerine} \quad \beta' \end{array} \right\} \text{ terimleri kullanılır.}$$

TABLE 8-3
Parameters for Heteroatoms in the Hückel Method^a

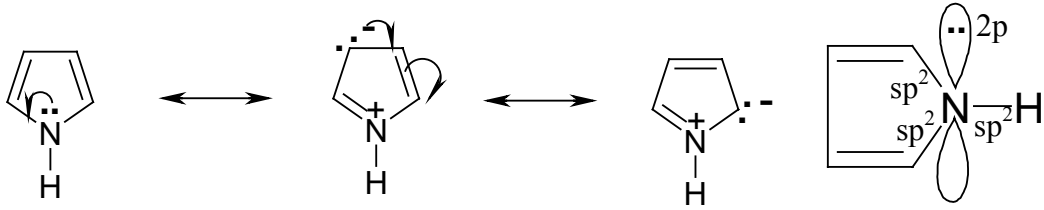
Heteroatom	h	Heteroatomic bond	k
$\dot{\text{N}}$	0.5	$\text{C}=\dot{\text{N}}$	1.0
$\ddot{\text{N}}$	1.5	$\text{C}-\ddot{\text{N}}$	0.8
$\overset{+}{\text{N}}$	2.0		
$\ddot{\text{O}}$	1.0	$\text{C}=\ddot{\text{O}}$	1.0
$\overset{+}{\text{O}}$	2.0	$\text{C}-\overset{+}{\text{O}}$	0.8
$\overset{+}{\text{O}}$	2.5	$\text{N}-\overset{+}{\text{O}}$	0.7
$\ddot{\text{F}}$	3.0	$\text{C}-\ddot{\text{F}}$	0.7
$\ddot{\text{Cl}}$	2.0	$\text{C}-\ddot{\text{Cl}}$	0.4
$\ddot{\text{Br}}$	1.5	$\text{C}-\ddot{\text{Br}}$	0.3
$\text{S}^{\prime\prime}$	0.0	$\text{C}-\text{S}'$	0.8
S^{\prime}	0.0	$\text{C}-\text{S}''$	0.8
		$\text{S}'-\text{S}''$	1.0
Methyl (inductive $\dot{\text{C}}_a-\text{Me}$) -0.5	$h_{c_a} = -0.5$	none	—
Methyl (heteroatom $\dot{\text{C}}_a-\dot{\text{M}}e$) 0.2	$h_{M_e} = 0.2$	C_a-Me	0.7
Methyl (conjugative $\dot{\text{C}}_a-\text{C}=\text{H}_3$)	$h_{c_a} = -0.1$ $h_c = -0.1$ $h_{H_3} = -0.5$	C_a-C $\text{C}-\text{H}_3$	0.8 3.0

^a Consistent with the philosophy of this approach is a distinction between single, double, and intermediate C—C bonds. Streitwieser recommends $k_{c-c} = 0.9$, $k_{c=c} = 1.0$, $k_{c \sim c} = 1.1$.

^b Sulfur is treated as a pair of AOs with a total of two π electrons, i.e., a sulfur in an aromatic ring is formally treated as two adjacent atoms S' and S'' with the indicated parameters.

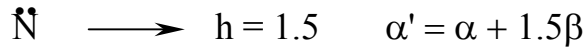
II.4.1. PİROL

h seçimi:

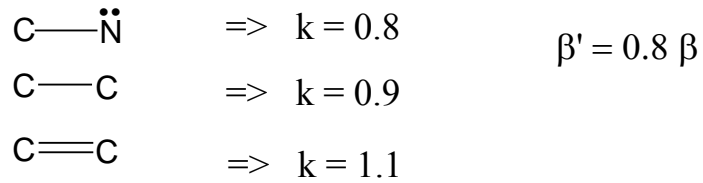


5 valans elektrondan 2 tanesi eşleşmemiş ve π sistemine katkı yapıyor (toplam 6 π elektronla aromatiklik sağlanıyor).

Tablo 8-3'den

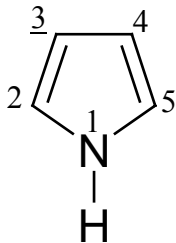


k seçimi:



$$x' = \frac{\alpha' - E}{\beta} = \frac{(\alpha + 1.5\beta) - E}{\beta} = \frac{\alpha - E}{\beta} + \frac{1.5\beta}{\beta} = x + 1.5$$

$$\beta' = 0.8 \beta \quad \Rightarrow \quad \begin{array}{ll} \frac{\beta'}{\beta} = 0.8 & \text{C}-\ddot{\text{N}} \text{ için} \\ = 0.9 & \text{C}-\text{C} \text{ için} \\ = 1.1 & \text{C}=\text{C} \text{ için} \end{array}$$



$$\begin{vmatrix} x+1.5 & 0.8 & 0 & 0 & 0.8 \\ 0.8 & x & 1.1 & 0 & 0 \\ 0 & 1.1 & x & 0.9 & 0 \\ 0 & 0 & 0.9 & x & 1.1 \\ 0.8 & 0 & 0 & 1.1 & x \end{vmatrix} = 0$$

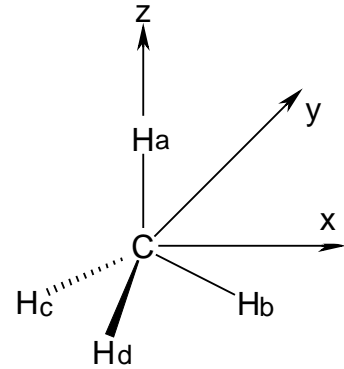
II.5. EXTENDED HÜCKEL METOD (EH)

(Genişletilmiş Hückel Metodu)

- HMO benzeridir.
 - Daha geneldir, daha çok uygulaması vardır çünkü bütün valans elektronlarını (hem σ hem π) hesaba katar.
 - Hesaplamalar ancak bilgisayarla yapılabilir.
- CH₄ örneği ile inceleyelim.

A) Çekirdek koordinatlarının seçimi:

<u>Atom</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>
C	0.0	0.0	0.0
H _a	0.0	0.0	1.1
H _b	1.03709	0.0	-0.366667
H _c	-0.518545	0.898146	-0.366667
H _d	-0.518545	-0.898146	-0.366667



B) Basis set oluşturma:

- MO'leri oluşturan basis set fonksiyonlarını seçmek gereklidir.
- EH normalize olmuş valans AO'leri bu iş için

C valans orbitalleri : 2s 2p_x 2p_y 2p_z

H valans orbitalleri : 1s

Metan için basis AO'ler:

<u>AO no</u>	<u>Atom</u>	<u>AO çeşidi</u>
1	C	2s
2	C	2p _z
3	C	2p _x
4	C	2p _y
5	H _a	1s
6	H _b	1s
7	H _c	1s
8	H _d	1s

C) Overlap Matrisi (S)

	2s	2p _z	2p _x	2p _y	1s _a	1s _b	1s _c	1s _d
2s								
2p _z								
2p _x								
2p _y								
1s _a								
1s _b								
1s _c								
1s _d								

TABLE 10-3
Overlap Matrix for STOs of Table 10-2

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1.0000	0.0	0.0	0.0	0.5133	0.5133	0.5133	0.5133
2	0.0	1.0000	0.0	0.0	0.4855	-0.1618	-0.1618	-0.1618
3	0.0	0.0	1.0000	0.0	0.0	0.4577	-0.2289	-0.2289
4	0.0	0.0	0.0	1.0000	0.0	0.0	0.3964	-0.3964
5	0.5133	0.4855	0.0	0.0	1.0000	0.1805	0.1805	0.1805
6	0.5133	-0.1618	0.4577	0.0	0.1805	1.0000	0.1805	0.1805
7	0.5133	-0.1618	-0.2289	0.3964	0.1805	0.1805	1.0000	0.1805
8	0.5133	-0.1618	-0.2289	-0.3964	0.1805	0.1805	0.1805	1.0000

Diyagonal elemanlar 1 çünkü normalize AO'ler kullanıldığı için $S_{11} = 1$, $S_{22} = 1$, $S_{33} = 1$, vs. olmalıdır.

İlk 4 satır ve sütundaki sıfır değerleri C atomunun bütün s ve p AO'lerinin ortogonal olduğunu gösterir.

Diğer sıfır değerleri (5. satır ve sütundan sonrakiler) hidrojen 1s AO'leri C p AO'lerinin nodal düzleminde bulunduğu durumdadır.

Geometriye ait pratik bulgular gözleyebiliriz. Örneğin C'un 2p_z AO'i ile H_a'nın 1s AO'i (yani 2. ve 5. AO'lerin) çakışması (+) ve büyük bir değer (0.4855) dir. Diğer H'lerin 2p_z ile çakışmaları (-0.1618) (-) ve küçük değerlerdir. C'un 2s AO'i ise bütün H 1s AO'leri ile (+) ve aynı değerde çakışır (0.5133) çünkü hepsine aynı mesafede ve yönde bulunur. Hem C 2s'i hem H 1s'leri küresel simetriktr.

D) Hamilton matrisi (H)

Enerji integrali H_{ii} (diyagonal terimler), izole atomun i 'inci AO'indeki elektronun enerjisine eşit kabul edilir.

H_{ii} atomların iyonlaşma potansiyellerinden bulunur:

$$C_{2s} : H_{11} = -19.44 \text{ ev} = -0.7144 \text{ au}$$

$$C_{2p} : H_{22} = H_{33} = H_{44} = -10.67 \text{ ev} = -0.3921 \text{ au.}$$

$$(H_{1s}) = H_{55} = H_{66} = H_{77} = H_{88} = -13.60 \text{ ev} = -0.500 \text{ au.}$$

$$\text{Diyagonal olmayan } H_{ij} = K S_{ij} (H_{ii} + H_{jj}) / 2$$

K: deneysel bulgulara uygunluk sağlayacak şekilde elde edilen bir parametredir.

H matrisindeki (-) değerler Enerji düşürücü “bonding” etkileşimleri, (+) değerler ise enerjii yükselten “antibonding” etkileşimleri gösterir. Bir atomun kendi AO’leri arasında etkileşim olmayacağından (ortogondirler) $H_{23} = H_{24} = H_{34} = 0$ dır.)

TABLE 10-4
The Extended Hückel Hamiltonian Matrix for CH₄^a

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	-0.7144	0.0	0.0	0.0	-0.5454	-0.5454	-0.5454	-0.5454
2	0.0	-0.3921	0.0	0.0	-0.3790	0.1263	0.1263	0.1263
3	0.0	0.0	-0.3921	0.0	0.0	-0.3573	0.1787	0.1787
4	0.0	0.0	0.0	-0.3921	0.0	0.0	-0.3094	0.3094
5	-0.5454	-0.3790	0.0	0.0	-0.5000	-0.1579	-0.1579	-0.1579
6	-0.5454	0.1263	-0.3573	0.0	-0.1579	-0.5000	-0.1579	-0.1579
7	-0.5454	0.1263	0.1787	-0.3094	-0.1579	-0.1579	-0.5000	-0.1579
8	-0.5454	0.1263	0.1787	0.3094	-0.1579	-0.1579	-0.1579	-0.5000

^a All energies in a.u.

E) Overlap matrisi (S) ve Hamilton matrisi (H) bulunduktan sonra matris işlemleri yapan uygun bir program ile şu matrisler çözülür:

$$HC = SCE$$

C : Katsayı matrisi
E : Diyagonal terimlerde eigen değerleri (enerjiler) bulunduran matris.

Çözüm sonucunda C ve E matrisleri elde edilir. C matrisinin sütunları MO’leri oluşturan AO’lerin katsayılarını verir.

8 AO kullanıldı => 8 MO elde edildi

Toplam 8 valans elektron (4C + 4H) olduğundan ilk 4 MO elektronla doludur.

MO₂ = MO₃ = MO₄ = -0.5487 au dejenere MO’ler

MO₅ = MO₆ = MO₇ = 0.2068 au dejenere MO’ler

C matrisinde 1. sütun MO₁ deki AO’lerin katkılarını gösterir, yani:

MO₁ = $\psi_1 = 0.5842(2s) + 0.1858(1s_a) + 0.1858(1s_b) + 0.1858(1s_c) + 0.1858(1s_d)$

MO₂ = $\psi_2 = 0.5313(2p_z) + 0.5547(1s_a) - 0.1828(1s_b) - 0.1828(1s_c) - 0.1828(1s_d)$

⋮
⋮
⋮

TABLE 10-5
MO Energies for Methane by Extended Hückel Method

MO no.	Energy (a.u.)	Occ. no.
8	1.1904	0
7	0.2068	0
6	0.2068	0
5	0.2068	0
4	-0.5487	2
3	-0.5487	2
2	-0.5487	2
1	-0.8519	2

TABLE 10-6
Coefficients Defining MOs for Methane

	MO number							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1(2s)	0.5842	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.695
2(2p _z)	0.0	0.5313	-0.0021	-0.0007	-0.0112	-0.0137	1.1573	0.0
3(2p _x)	0.0	0.0021	0.5313	-0.0021	1.1573	-0.0178	0.0110	0.0
4(2p _y)	0.0	0.0007	0.0021	0.5313	0.0176	1.1572	0.0139	0.0
5(1s _a)	0.1858	0.5547	-0.0022	-0.0007	0.0105	0.0128	-1.0846	-0.6916
6(1s _b)	0.1858	-0.1828	0.5237	-0.0019	-1.0260	0.0114	0.3518	-0.6916
7(1s _c)	0.1858	-0.1853	-0.2589	0.4542	0.4943	-0.8977	0.3558	-0.6916
8(1s _d)	0.1858	-0.1865	-0.2626	-0.4516	0.5213	0.8734	0.3770	-0.6916

(“Density Matrix” olarak da kullanılır)

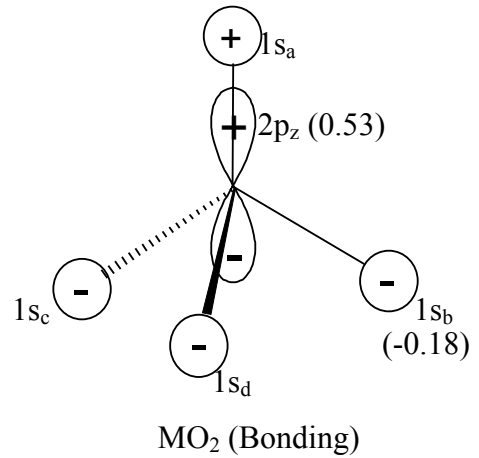
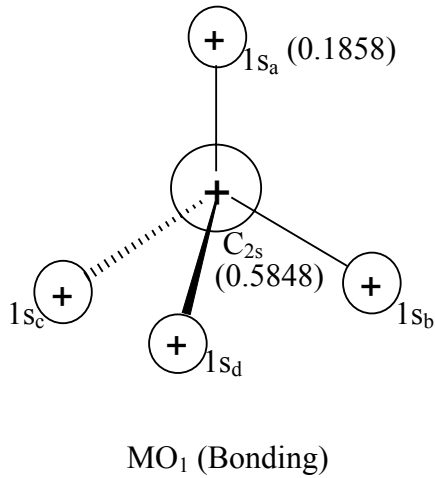
$$\begin{vmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \dots & H_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \dots & H_{nn} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1n} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{n1} & C_{n2} & \dots & C_{nn} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1n} \\ S_{21} & S_{22} & \dots & S_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{n1} & S_{n2} & \dots & S_{nn} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1n} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{n1} & C_{n2} & \dots & C_{nn} \end{vmatrix}$$

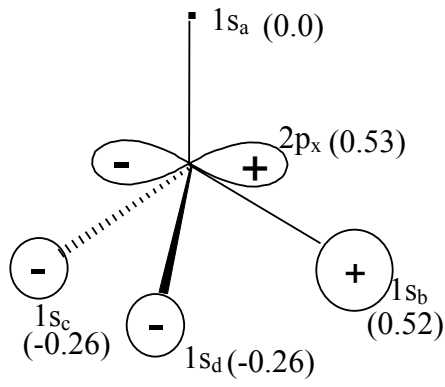
$$E = \begin{vmatrix} E_1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & E_2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & E_3 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & E_n \end{vmatrix}$$

Orbital enerjilerinin diagonal matrisi.

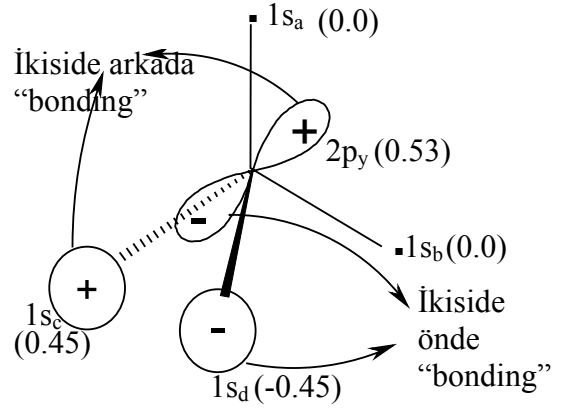
CH₄'ün moleküler orbitallerini çizelim:

(Basitleştirmek için AO çakışmalarını göstermeyelim)

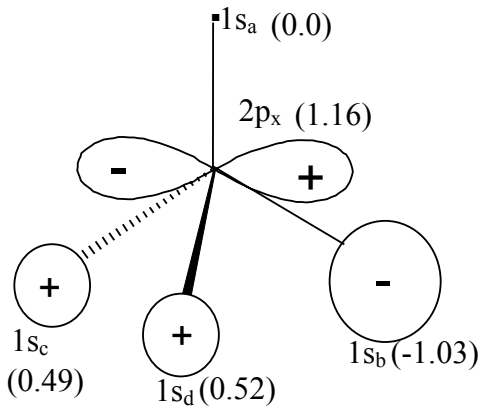




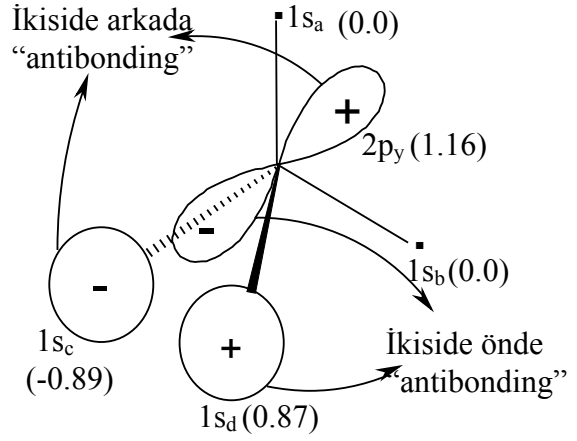
MO₃ (Bonding)



MO₄ (Bonding)



MO₅ (Antibonding)



MO₆ (Antibonding)

F) Toplam enerji:

Her MO'daki elektron sayılarının orbital enerjileri ile çarpılıp toplanması ile bulunur.

$$E_T = 2(-0.8519) + 6 \times (-0.5487) = -4.9963 \text{ au}$$

Bu gerçekçi bir değer değildir. Toplam enerjinin gerçek değeri -40.52 au bulunmuştur.

EH enerjisinin internuclear repulsion (çekirdekler arası itme) enerjisini ne kadar içine aldığı belli değildir. Ayrıca iç yörüngelerdeki elektronlar hiç hesaba katılmamıştır.

EH toplam enerji değeri gerçekçi olmamasına rağmen metanın diğer geometrilerinin EH enerjileri ile karşılaştırmak anlamlı sonuçlar verir.

II.5.1. MULLIKEN POPULASYON ANALİZİ

$$\psi_i = c_{ij} \phi_j + c_{ki} \phi_k$$

Bu MO'in karesini alırsak elektron dağılımı hakkında bilgi edinebiliriz:

$$\psi_i^2 = c_{ij}^2 \phi_j^2 + c_{ki}^2 \phi_k^2 + 2c_{ij} c_{ki} \phi_j \phi_k$$

Bütün elektronik koordinatlara göre integral alınırsa :

(ψ_i, ϕ_j, ϕ_k normalize fonksiyonlar)

$$1 = c_{ij}^2 + c_{ki}^2 + 2c_{ij} c_{ki} S_{ji}$$

$$S_{ji} = \int \phi_j \phi_k dT$$

Mulliken'e göre:

ψ_i MO'indeki bir elektron,

ϕ_j AO'ine c_{ij}^2 kadar

ϕ_k AO'ine c_{ki}^2 kadar

ve ϕ_j ve ϕ_k AO'lerinin çakışma bölgesine $\underbrace{2c_{ij} c_{ki} S_{ji}}_{\text{Overlap populationu}}$ kadar katkıda bulunur

Eğer MO ψ_i iki elektron bulunduruyorsa bu değerler iki katı kadar olur.

ϕ_i AO'indeki elektron populationu (ψ_i 'inci MO deki bir elektrondan dolayı)

q_j^i sembolü ile tanımlanır ve "Net AO Populationu" denir

Yani: $q_j^i = c_{ij}^2$ (Net AO Populationu)

Benzer şekilde, ψ_i 'i' inci MO'deki bir elektrondan dolayı ϕ_j ve ϕ_k çakışmasındaki elektron populationu P_{jk}^i sembolü ile gösterilir.

$$P_{jk}^i = 2c_{ij} c_{ki} S_{ji} \text{ (Overlap Populationu)}$$

Sistemde bulunan bütün elektronların katkıları toplanarak "Mulliken Net AO Populationu" bulunur:

$$q_j = \sum_i^{\text{bütünMO}} n_i c_{ji}^2 = \sum_i^{\text{bütünMO}} n_i q_{ji} \qquad P_j = 2 \sum_i^{\text{bütünMO}} n_i c_{ji} c_{ki} S_{jk} = \sum_i^{\text{MO}} n_i P_{ji}$$

CH₄'ın 4. MO'ü ψ_4 'deki bir elektronun AO'lerindeki ve bağlarındaki populasyonunu hesaplayalım:(Tablo 6 ve 3 kullanılarak)

Tablo 6 dan 4. MO'e katkı yapan AO'leri bulabiliriz: 2_{py} , 1_{sc} ve 1_{sd} .
Diğer AO'ler ya hiç ya da sifıra yakın katkı yapmaktadır.

$$q_{2_{py}}^4 = (0.53)^2 = 0.28$$

$$q_{1_{sc}}^4 = (0.45)^2 = 0.205$$

$$q_{1_{sd}}^4 = (-0.45)^2 = 0.205$$

$2_{py} - 1_{sc}$ ve $2_{py} - 1_{sd}$ çakışmalarındaki elektron popülasyonu:

$$P_{2_{py}-1_{sc}}^4 = 2(0.53)(0.45)(0.396) = 0.19$$

\downarrow \downarrow \downarrow
 $C_{2_{py}}$ $C_{1_{sc}}$ $S_{2_{py}-1_{sc}}$ (Tablo 3 te 4. ve 7.
(4.MO'de) (4.MO'de) AO'lerin çakışması)

Benzer şekilde:

$$P_{2_{py}-1_{sd}}^4 = 2(0.53)(-0.45)(-0.396) = 0.19$$

4. MO iki elektron bulundurduğundan bulunan değerler 2 ile çarpılır.

Mulliken Net AO ve Overlap popülasyonu:

$$2q_{2_{py}}^4 = 2(0.28) = 0.56$$

$$2P_{2_{py}-1_{sc}}^4 = 2(0.19) = 0.38$$

$$2P_{2_{py}-1_{sd}}^4 = 2(0.19) = 0.38$$

Bu yolla bütün net AO ve çakışma popülasyonları hesaplanır ve sonuçları "Mulliken Overlap Popülasyonu Matrisi" şeklinde verilir.

Tablo 10-8'de

1. satır C 2s AO'nin diğeri AO'lerin ile nasıl çakıştığını gösterir.
2. satır C 2_{pz} " " " " " "
3. satır C 2_{px} " " " " " "
4. satır C 2_{py} " " " " " "

C atomunun 4 AO'nin hepsi de H'lerin 1s AO'leri ile (+) çakışma gösterir. Yani H atomları C ile "bonding" etkileşimleri yapacak şekilde çakışmaktadırlar.

H AO'leri birbirleri ile (-) ve çok az çakışma gösterir. Yani çok zayıf "anti bonding" etkileşimleri yapar.

TABLE 10-8
Mulliken Net AO and Overlap Populations for Methane as Computed by the Extended Hückel Method

	2s	2p _z	2p _x	2p _y	1s _a	1s _b	1s _c	1s _d
2s	0.6827	0.0	0.0	0.0	0.2229	0.2229	0.2229	0.2229
2p _z		0.5645	0.0	0.0	0.5723	0.0636	0.0636	0.0636
2p _x			0.5645	0.0	0.0	0.5087	0.1272	0.1272
2p _y				0.5645	0.0	0.0	0.3815	0.3815
1s _a					0.6844	-0.0491	-0.0491	-0.0491
1s _b						0.6844	-0.0491	-0.0491
1s _c							0.6844	-0.0491
1s _d								0.6844

TABLE 10-9
Reduced Net AO and Overlap Population Matrix for Methane

	C	H _a	H _b	H _c	H _d
C	2.3762	0.7952	0.7952	0.7952	0.7952
H _a		0.6844	-0.0491	-0.0491	-0.0491
H _b			0.6844	-0.0491	-0.0491
H _c				0.6844	-0.0491
H _d					0.6844

II.5.2. İNDİRGENMİŞ POPULASYON ANALİZİ

Hidrojen atomlarının C'un 2s ve 2p AO'leri ile ayrı ayrı nasıl etkileştiğini görmek faydalıdır. Ancak H ve C'nun toplam etkileşimini görmek daha önemlidir. Bu nedenle C'un AO katkılarının hepsini toplanarak Mulliken Overlap Population Matrisi tekrar yazılır. Böyle bir matrise "İndirgenmiş Overlap Populasyonu Matrisi" denir. (Tablo 10-9).

Tablo'da C için verilen 2.3762 değeri, Tablo 10-8'in diyagonalinde yer alan C'un AO'lerinin popülasyonlarının toplamıdır.

$$0.6827 + 0.5645 + 0.5645 + 0.5645 = 2.3762$$

II.5.3. GROSS AO POPULASYONLARI

Şu ana kadar anlatılan Mulliken Populasyon elektron populasyonunun bir bölümü AO üzerine, diğer bölümünü ise çakışan bölgelere dağıtır. Bu yöteme alternatif ikinci bir yöntem vardır ki bütün elektronlar yalnızca AO'ler üzerine yerleştirilirler. Bu, basit bir şekilde çakışan bölgedeki elektron populasyonunu ikiye bölüp çakışma bölgesinin AO 'lerine eşit olarak paylaşarak yapılır. AO

populasyonları bu şekilde hesaplanır ve toplamları toplam elektron sayısını verir. Mulliken bu işleme “Gross AO Populasyonları” adını vermiştir.

Tablo 10-10 da Gross AO populasyonları ve Gross atom populasyonları verilmiştir.

C için Gross Atom Populasyonu:

$$1.128 + 0.946 + 0.946 + 0.946 = 3.966$$

Ayrıca “Net Atomik yükler” verilmiştir. Bunlar her atom için valans elektronları sayısından o atom üzerinde ki populasyon çıkartılarak bulunur:

$$\text{C için Net Atomic yük} = 4 - 3.993 = 0.03349$$

$$\text{C için Net Atomic yük} = 1 - 1.1008 = - 0.0083$$

Net Atom yüklerinin kendi değerleri ile iddialı yorumlar yapmak risklidir. Çünkü bu değerler EH hesapları sırasında kullanılan dneysel parametrelere göre değişebilirler. Bu nedenle mutlak değerlerini kullanmak doğru değildir. Ancak aynı molekül içindeki veya benzer bir hidrokarbondaki H atomlarının yüklerinin birbirine göre nasıl değiştiği izlenip karşılaştırılabilir.

TABLE 10-10
Gross AO Populations, Gross Atomic Populations, and Net Atomic Charges for Methane

	Gross AO population	Gross atom population	Net atomic charge
C _{2s}	1.128	3.966	+0.0334
C _{2p} ^a	0.946		
H ^a	1.008	1.008	-0.0083

^a All 2p AOs and all H AOs have identical values because they are equivalent through symmetry.

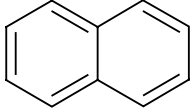
BÖLÜM III. PERTÜRBASYON MOLEKÜLER ORBİTAL (PMO) TEORİSİ

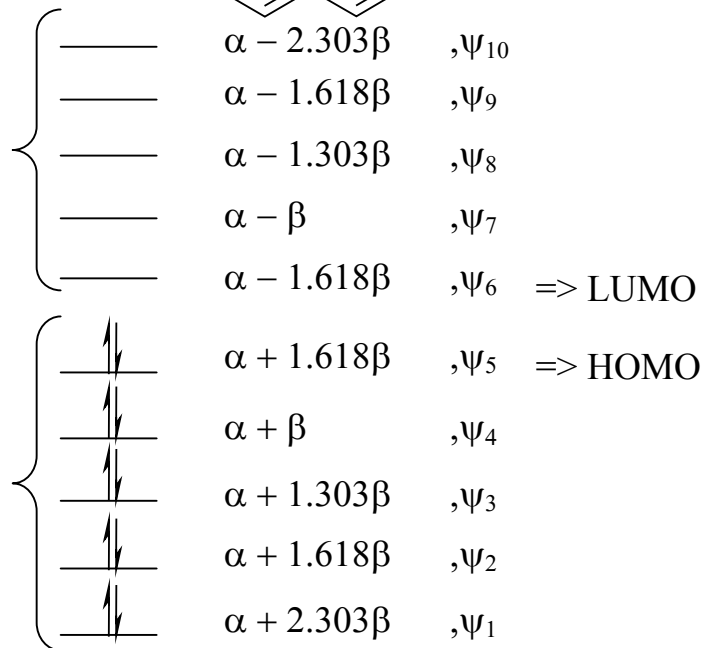
III.1. GİRİŞ VE KAVRAMLAR

Şu ana kadar bir moleküle ait MO diyagramlarının nasıl çizilebileceğini öğrendik. Şimdi ise moleküllerin yapıları ile ilgili bu kavramların reaktivite ile ilişkilerini öğreneceğiz. Yani bir reaksiyonda reaksiyona giren maddelerin MO'lerinin birbirleri ile nasıl etkileştiğini göreceğiz. Bu yöntemle "Perurbation Molecular Orbital Theory" denir. Yani kısaca PMO teorisi. Bu teoriye göre kimyasal bir reaksiyon esnasında, reaksiyona giren bileşiklerin MO'leri birbirleri ile etkileşerek değişikliğe uğrarlar. Sonuçta bu reaksiyonun gerçekleşmesi demek giren moleküllerin MO'leri haline gelmesi demektir. PMO teorisi der ki bir reaksiyonun ne şekilde gelişip yürüyeceği, birbirine yaklaşan reaktantların birbirlerinin MO'lerini ne şekilde etkilediği incelenerek tahmin edilebilir. Bu inceleme sırasında özel bir çift MO kullanılır ki bunlara "frontier orbitaller" denir ki birine kısaca HOMO diğereine ise LUMO denir.

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital (Elektron bulunduran en yüksek enerjili MO)

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Elektron bulundurmayan en düşük enerjili MO)

Örneğin naftalin,  , için HMO enerji seviyeleri:



Naftalin için HOMO, ψ_5 , LUMO ise ψ_6 'dır.

III.2. REAKTİFLİK

Naftalin başka bir molekülle reaksiyona girerse ya kendi HOMO'su ve diğer molekülün LUMO'su veya kendi LUMO'su ve diğer molekülün HOMO'su etkileşim gösterecektir.

Kendi kendisi ile reaksiyona girerek dimerleşme, polimerleşme vs. yapacaksa kendi HOMO'su ve kendi LUMO'su etkileşecektir.

PMO teorisinin temeli HOMO – LUMO arasındaki enerji farkına dayanır. Buradaki fikir şudur: Etkileşen MO'lerin enerji seviyeleri ne kadar birbirine yakınsa etkileşim o kadar kuvvetlidir. Yani HOMO – LUMO enerji farkı ne kadar küçükse reaktantların etkileşimi o kadar kuvvetli olacak ve reaksiyon o kadar kolay olacaktır.

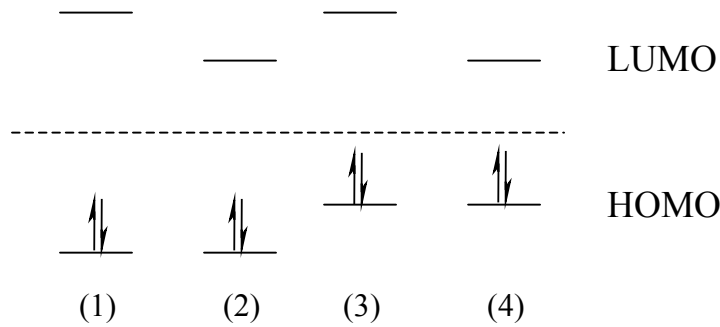
PMO teorisinin ikinci önemli tezi şudur: Yalnızca simetrisi birbirine uyan orbitaller etkileştiğinde bağ oluşabilir, yani reaksiyon gerçekleşebilir. Bu demektir ki MO dalga fonksiyonlarının şekli ve işaretleri de önemlidir.

Ayrıca etkileşen orbitallerin katsayıları ne kadar büyükse etkileşim o kadar kuvvetli olur.

HOMO – LUMO enerjilerine bakarak molekülleri reaktivitelerine göre şöyle genelleştirebiliriz:

- HOMO – LUMO aralığı geniş olan ($> 1.5\beta$) moleküller kendi kendileri ile reaksiyon vermezler. Mesela dimerleşme, polimerleşmesi, vs gerçekleşmez.
- Eğer HOMO enerjisi çok düşükse ($< \alpha + \beta$), bu molekül Lewis asitleri ile reaksiyona girmez.. (Lewis asitinin LUMO'sunun enerjisine yakın olabilmesi için kendi HOMO'su yüksek enerjili olmalı.)
- Eğer LUMO'nun enerjisi çok yüksekse ($> \alpha - \beta$) bu molekül, Lewis bazları ile reaksiyona girmez. Burada Lewis asit ve Lewis baz terimlerini çok genel anlamda elektron açısından eksik ve elektron fazlalığı olan maddeler için kullanıyoruz.

Bu genelleştirmenin altında molekülleri daha alt sınıflara ayırabiliriz. Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi 4 ana kategori yapılabilir:



1) Yüksek LUMO – düşük HOMO (HOMO – LUMO aralığı geniş)

- Termodinamik açıdan kararlı dayanıklı
- Kimyasal açıdan inert

Örneğin doymuş hidrokarbonlar, florokarbonlar ve bazen de eterler bu sınıfa girer.

2) Düşük LUMO – düşük HOMO (HOMO – LUMO aralığı geniş)

- Termodinamik açıdan kararlı, dayanıklı
- Kimyasal olarak Lewis asidi gibi davranırlar (yani elektrofil özellik taşırlar)
- LUMO ne kadar düşüğe reaktiflik o kadar artar (Boş MO'nun enerjisi düşük olduğu için elektron fazlalığı olan başka bir molekül HOMO elektronlarını bu LUMO'ya kolayca aktarabilir)

Örneğin LUMO enerjileri $E = \alpha'$ 'ya yakın olan karbokatyonlar en kuvvetli asitliğe ve elektrofil özelliğe sahiptirler. Onları boranlar (boranes) ve bazı metal katyonlar izler.

3) Yüksek LUMO – yüksek HOMO (HOMO – LUMO aralığı geniş)

- Termodinamik açıdan kararlı, dayanıklı
- Kimyasal olarak Lewis bazı olarak davranırlar (yani nükleofil özellik taşırlar)
- HOMO ne kadar yüksekse reaktiflik o kadar artar. (HOMO'sundaki elektronları reaksiyona girdiği diğer maddenin LUMO'suna aktaracağından HOMO'su yüksek olursa diğer maddenin LUMO'suna yakın olacağından elektronlarını kolayca verebilir.

Örneğin HOMO enerjileri $E = \alpha$ 'ya yakın olan karbanyonlar en kuvvetli bazlardır ve nükleofil özelliğe sahiptirler. Bunları NH_2^- ve $-\text{RO}^-$ (alkoksit) grupları izler. Nötr azot içeren bileşikler (aminler, heteroaromatikler) ve oksijen bazları (su, alkoller, eterler, karboniller) yalnızca çok kuvvetli Lewis asitleri ile reaksiyona baz olarak davranırlar.

4) Düşük LUMO – yüksek HOMO (dar HOMO – LUMO aralığı)

- Termodinamik açıdan kararlı olabilirler
- Kimyasal olarak kendi kendilerine reaksiyona girerler (self-reactive), dimerleşme, polimerleşme vs . . .
- Kimyasal olarak ayrıca amfoterik özellik taşırlar. Yani hem Lewis asitleri hem de bazları ile reaksiyon verirler.

Örneğin polienler bu grubun çoğunluğunu oluştururlar.

Şimdi bu genellemeleri bazı örneklerle görelim:

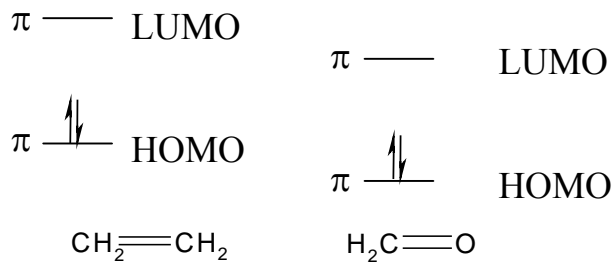
III.3. ÖRNEK UYGULAMALAR

Örnek1: Etilen ve formaldehit çift bağlarının reaktifliklerinin farklı olduğunu biliyoruz.

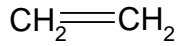
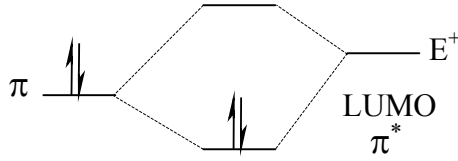
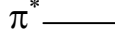


Formaldehit nükleofillerle çok daha kolay reaksiyona girer, etilen elektrofillerle çok daha kolay reaksiyona girer. Bu durumu MO'lerini inceleyerek anlamaya çalışalım:

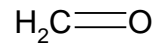
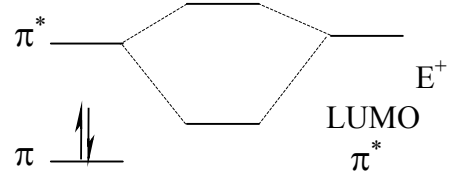
Etilenin MO diyagramını biliyoruz. 2 π - elektronu ve iki π MO'ü vardır. Formaldehid'de ise oksijenden dolayı 2 çift de non-bonding elektron vardır. Ama asıl önemli değişiklikler HOMO ve LUMO'ları ilgilendirdiği için bunlar üzerine yoğunlaşacağız. Formaldehit'in MO'leri etilen'ninkilerden daha düşük enerji seviyesinde olacak çünkü bunlar atom numarası daha büyük olan oksijenin $2p_z$ orbitalinden oluşmuşlardır. (oksijenin $2p_z$ orbitali karbonunkinden daha düşük enerjilidir.) (${}_6\text{C}$, ${}_8\text{O}$; proton sayısı arttıkça çekirdeğin çekim gücü artar, bu sebepten orbitaller çekirdeğe daha yakındır.)



Her iki moleküle bir elektrofil veya nükleofil yaklaşırsa nasıl etkileşeceklerini görelim.



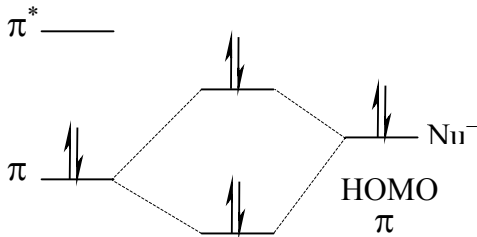
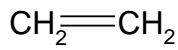
Elektronlar daha düşük enerji seviyesinde
(Kararlılık kazandıran etkileşim)



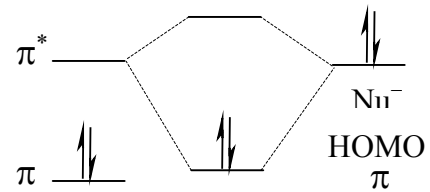
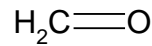
Etkileşebilecek orbitaller boş
(Kararlılık kazandırmayan etkileşim)

Elektrofil düşük enerjili boş MO'ü olan (LUMO) bir madde demektir. Bu nedenle elektrofilik saldırıda saldırılan elektrofile elektron verecek olan maddenin HOMO orbitalleri önemlidir. Etilenin HOMO'su formaldehitten daha yüksek enerjili olduğundan buradaki elektronlara elektrofil daha kolay ulaşacaktır. Bu nedenle oluşan etkileşim bir kararlılık sağlayacaktır. Aynı elektrofil formaldehitin π^* orbitaline daha yakın olacaktır ve kuvvetli bir etkileşim olabilir ancak her iki MO'de π^* olduğundan boş orbitallerdir ve bu nedenle etkileşim herhangi bir kararlılık oluşturmaz. Sonuç olarak yaklaşan elektrofil etilen ile bağ yapmayı tercih edecek, formaldehiti tercih etmeyecektir.

Nükleofil Yüksek enerjili, dolu MO'ü olan (HOMO) bir madde demektir. Nükleofil saldırısı sırasında bu elektronlarını enerjisi kendisine en yakın LUMO'ya sahip maddenin boş MO'üne aktarmak ister.



Elektron çiftlerinden biri yüksek diğeri düşük enerji seviyelerinde
(Kararlılık kazandırmayan etkileşim)



Elektronlar daha düşük enerji seviyesinde
(Kararlılık kazandıran etkileşim)

Formaldehid MO'leri düşük enerjiye kaymış olduklarından LUMO'su da nükleofilin HOMO enerjisine yakınlaşmıştır. Kuvvetli bir etkileşimle nükleofil elektronlarını bu LUMO'ya vererek kararlılık oluşturur.

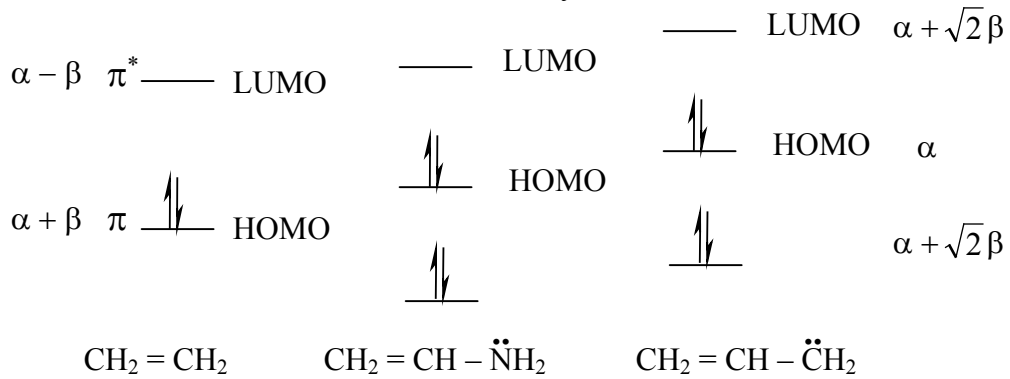
Nükleofilin HOMO'su etilenin HOMO'suna da yakındır ve kuvvetli etkileşim gösterebilir ancak her iki orbitalde HOMO olup dolu olduklarından bu etkileşimden kararlılık gelmeyeceğinden etkileşim gerçekleşmez.

Örnek2: π - donör ve π - acceptor süstitüentlerin etilenin MO'lerine ve reaktifliğine nasıl etki ettiğini gösterelim.

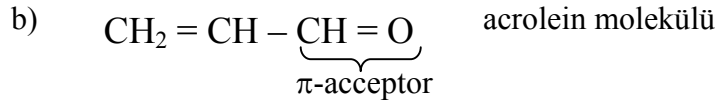
a) π - donör \Rightarrow örneğin $-\text{NH}_2$

b) π - acceptor \Rightarrow örneğin formil $-\text{CH}=\text{O}$ grubu

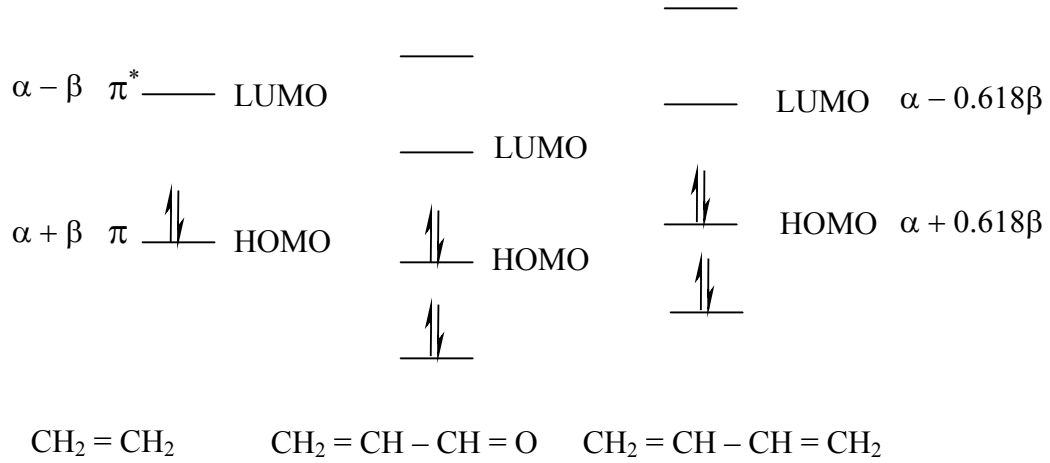
a) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \ddot{\text{N}}\text{H}_2$ genel görüntüsü alil anyonuna $\text{CH}_2 = \text{CH} - \ddot{\text{C}}\text{H}_2$ benzeyecektir. Alildeki $-\ddot{\text{C}}\text{H}_2$ grubu yerine $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ grubu gelmiştir. Yalnız simetri bozulduğu için biraz distorted (kayık) olacaktır. Amino grubu da 2 π elektronu vereceğinden alil anyonundaki gibi toplam 4 π elektronu olacaktır. Yük yoğunluğunun en fazla olduğu atomlar da uç atomlar olacaktır. Aminoetilen'in HOMO'su etileninkinden daha yukarıda olmalıdır. Bu HOMO alil anyonunun ψ_2 moleküler orbitaline benzemeli ama onunki kadar yüksek enerjili olmamalıdır. $-\ddot{\text{C}}\text{H}_2$ yerine gelmiş olan elektronegatif azottan dolayı biraz daha düşük seviyede olmalı ama hala etilenin HOMO'sundan daha yüksek olmalıdır.



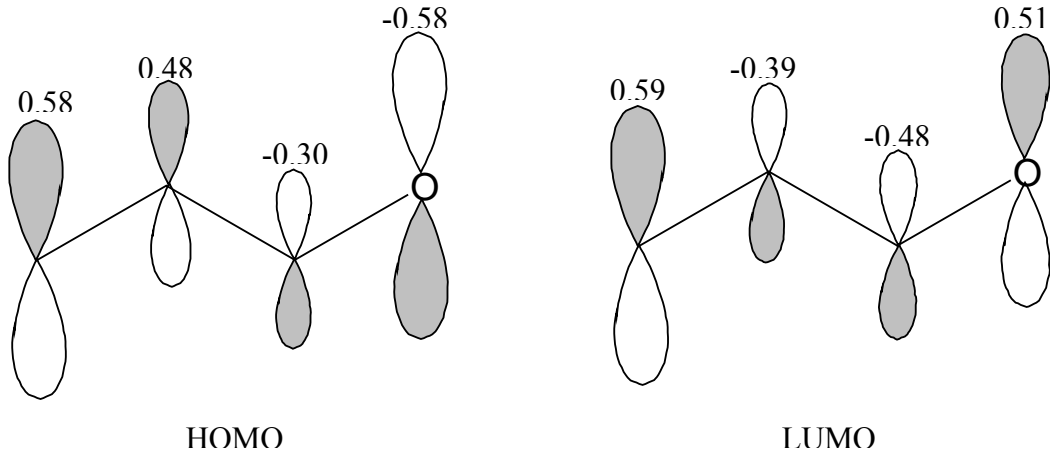
Bu diyagrama göre HOMO'su daha yüksek enerjide bulunan aminoetilen etilene göre elektrofillerle daha kolay reaksiyona girer. Diğer yandan amino etilenin LUMO'su alil anyonunun ψ_3 'üne karşılık geldiğinden etilenin LUMO'sundan daha yüksektir. Bu yüzden amino etilen nükleofillere karşı daha az reaktiflik gösterir.



Bu melekülde π MO diyagramı bütadiene benzeyecektir ama acrolein MO'leri bütadienden biraz daha aşağıda olmalıdır çünkü $-\text{CH} = \text{CH}_2$ C atomu daha elektronegatif olan O ile yer değiştirmiştir. Elektron yoğunluğu da oksijen üzerinde diğer atomlara göre çok olmalıdır.



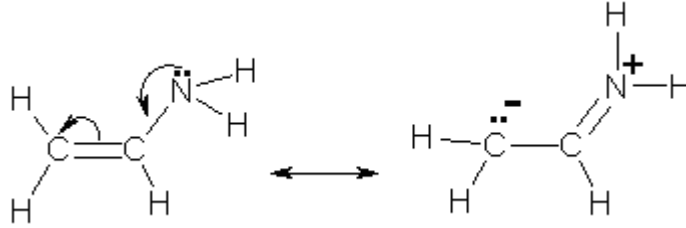
Acroleinin CNDO bilgisayar hesaplarından elde edilen HOMO ve LUMO katsayıları şöyledir:



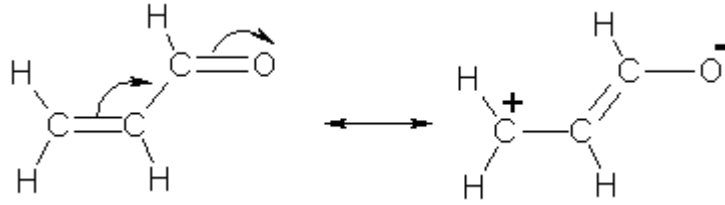
Nükleofilik saldırı LUMO orbitallerine olacaktır. LUMO katsayılarından en büyüğü β karbon üzerindedir (0.59). Yani LUMO'ya en büyük katkı β karbondan geldiğinden nükleofilin bu karbona saldırması beklenir. (Michael tipi nükleofilik katılmatepkimleri gibi.)

Sonuç olarak acrolein molekülünün LUMO seviyesi etilenden daha düşük olduğundan etilenden daha kolay nükleofilik reaksiyona girer ve böyle bir reaksiyonda nükleofil en sondaki karbona daha kolay saldırır.

Aminoetilen ve acrolein için MO teoriden elde edilen bu bilgiler rezonans teorisi ile paralellik gösterir.



Bu rezonans yapılarından aminoetilen üzerine elektrofilik saldırı olduğunda β karbona olması beklenir.



Acrolein rezonans yapıları da olası bir nükleofilik saldırının en baştaki karbona olacağını göstermektedir.

MO ve rezonans teorisi tarafından tespit edilen bu bulgular deneysel olarak bilinen birçok reaksiyonla doğrulanır. Amino sübtitüe alkenlerin (enaminler) elektrofilik maddelere karşı çok reaktif oldukları bilinmektedir ve β karbon reaksiyonun ana merkezidir.

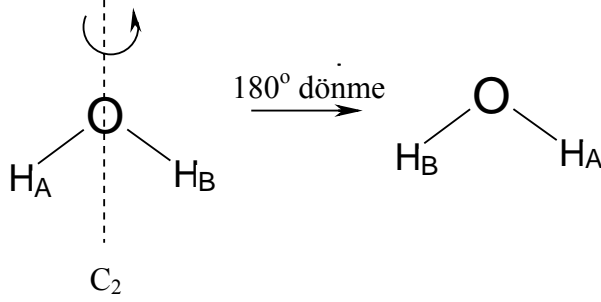
Örneğin Stork Enamin reaksiyonu.

Aynı şekilde acroleinin elektrofilik bir alken olduğu ve nükleofillerin onun en baş karbonuna saldırdığı deneysel olarak da kanıtlanmıştır.

BÖLÜM IV. ORBİTAL SİMETRİSİ VE REAKSİYONLARA UYGULAMALARI

IV.1. SİMETRİ ELEMANLARI VE SİMETRİ İŞLEMLERİ

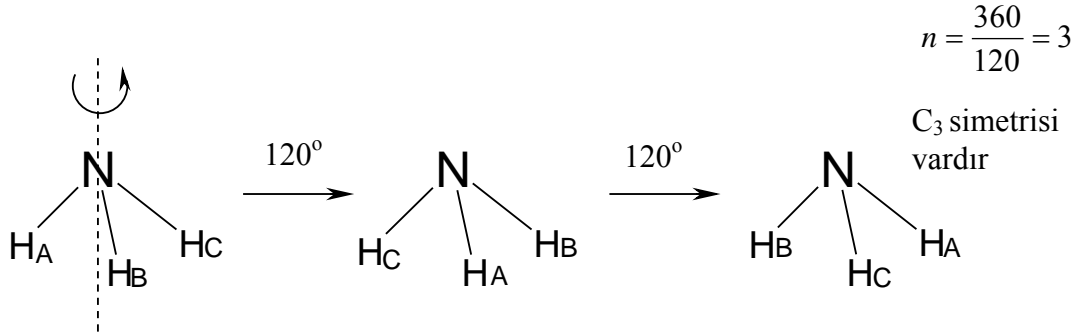
1- (C_n), bir simetri eksenini etrafında dönme (proper axis)



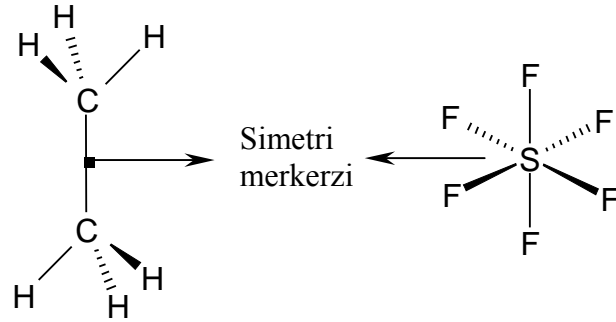
$$n = \frac{360}{\theta}$$

H_2O için $\theta = 180^\circ$, $n=2$

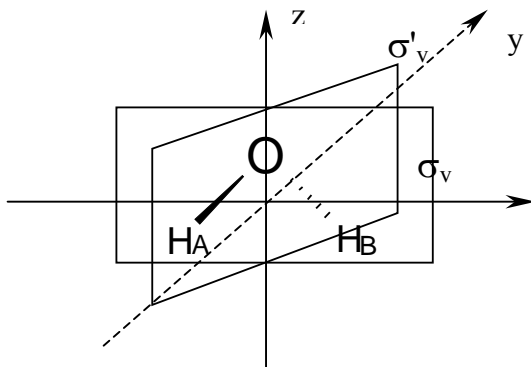
C_2 simetri eksenini vardır.



2- Simetri merkezine göre çevirme, (i) (Center of inversion, center of symmetry)



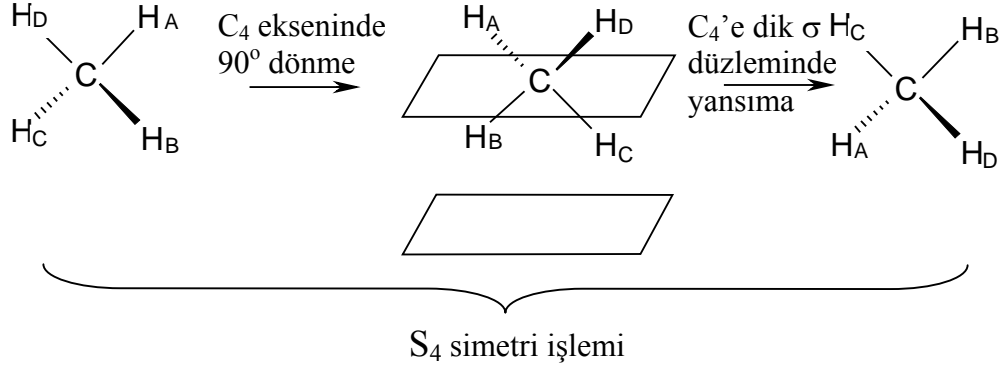
3- Simetri düzleminde yansıma, (σ) (Plane)



$\sigma_v \Rightarrow$ Molekülün ortadan kesilip H_A ve H_B 'yi birbirine yansıtır.

$\sigma'_v \Rightarrow$ Molekülün düzleminde dir. Yansıma sonucundan H'ler etkilenmez.

4- Bir eksen etrafında dönme ve sonra bir düzlemde yansıma :(S_n) (Improper axis)

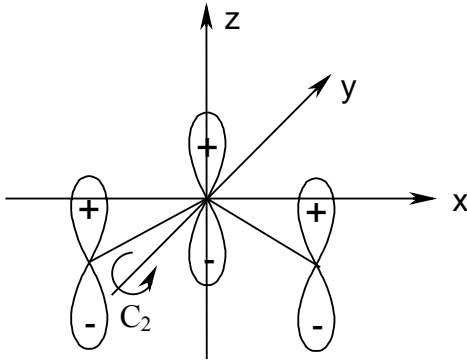


5- Özdeşlik işlemi, E veya C_1

$$\theta = 360^\circ \quad n = \frac{360}{360} = 1$$

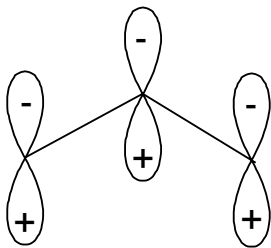
Her molekül bir eksen etrafında 360° döndürülürse tekrar aynı şekilde geri geldiğinden bütün moleküllerin birer C_1 simetri eksenleri vardır. Moleküle hiçbir işlem uygulanmaz ise sonuç C_1 ile aynı olduğundan buna özdeşlik işlemi denir ve E ile gösterilir.

IV.2. ORBİTAL SİMETRİSİ



Propenil ψ_1 orbitali

C_2 (180° dönme)



Bir dalga fonksiyonunun simetrik olabilmesi için:

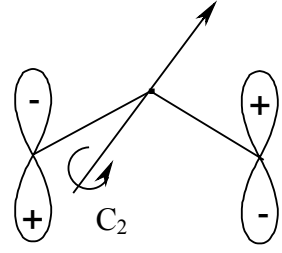
$R\psi = \psi$ şartı sağlanmalıdır.

R = simetri işlemine ait operatör.

$R\psi = -\psi$ ise simetrik değildir.

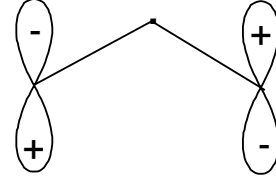
Fonksiyonun işareti değiştiğinden ψ_1 orbitali C_2 eksenine göre simetrik değil.

$$R\psi_1 = -\psi_1$$



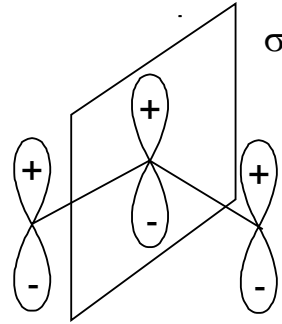
Propenil ψ_2 orbitali

180° dönme



$R\psi_2 = \psi_2$ olduğundan

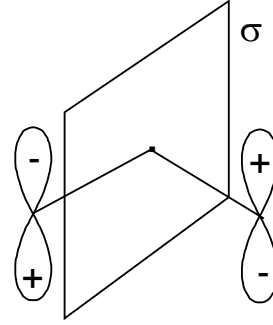
C_2 eksenine göre simetrik.



Propenil ψ_1 orbitali σ

düzlemine göre simetrik

$R(\text{yansıma})\psi_1 = \psi_1$



Propenil ψ_2 orbitali σ

düzlemine göre simetrik değil

$R(\text{yansıma})\psi_2 = -\psi_2$

IV.3. WOODWARD-HOFFMANN YAKLAŞIMLARI

Woodward ve Hoffmann, moleküler orbitallerin simetri durumlarını kullanarak bazı reaksiyonların nasıl olduklarını ve sonuçta hangi koşullarda hangi ürünlerin meydana geldiklerini açıklamışlardır. Woodward Hoffmann yaklaşımı olarak bilinen kurala göre, reaksiyonlarda orbital simetrisi aynen korunur.

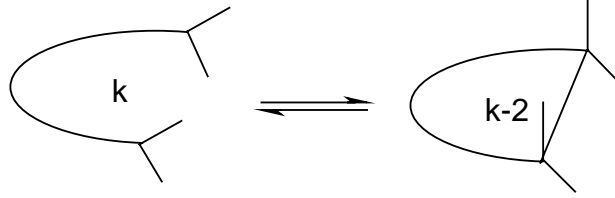
Bir reaksiyonun ilerlemesini engelleyen asıl faktör, geçiş konumunda en az bir tane yüksek enerjili ve bağ yapıcı olmayan bir seviyenin bulunmasıdır. Ürünün bağ yapıcı orbitallerinden en az biri reaktantın bağ yapıcı orbitallerinden türetilmiyor ise reaktantın anti-bağ orbitalleri ile ilişkisi var demektir. Bu da reaksiyonun incelenen yönde gelişmesini olanaksız kılar. Bu bağ yapıcı ve anti-bağ orbitalleri arasında bir ilişkinin olup olmadığı orbital simetrisi kontrol edilerek anlaşılır. Önce reaktantın MO 'leri tespit edilir. Simetrinin aynen korunduğu kabul edilerek ürünlerdeki karşılıklarına bakılır.

IV.4. PERİSİKLIK REAKSİYONLAR

1. Elektrosiklik (Electrocyclic reactions)
2. Siklo katılma (Cycloaddition reactions)
3. Sigmatropik (Sigmatropic reactions)

IV.4.1 ELEKTROSİKLIK REAKSİYONLAR

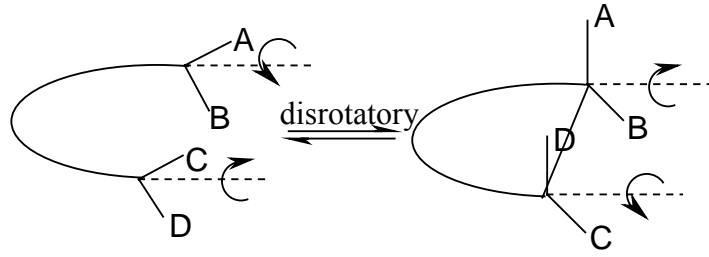
Çift yönlü intra moleküler siklo katılma reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlarda k tane π elektronu olan zincir şeklinde bir molekülün uçlarında bir σ bağı oluşur ve geriye $(k-2)$ tane π bağı kalır veya $(k-2)$ tane π bağı olan halkalı yapıdaki bir molekülde σ bağı açılarak k tane π elektronu olan zincir şeklinde bir molekül oluşur.



Bu değişimler uçlarında bulunan orbitallerin zıt veya aynı yönde dönmeleri ile gerçekleşir. Bu esnada simetri aynen korunur.

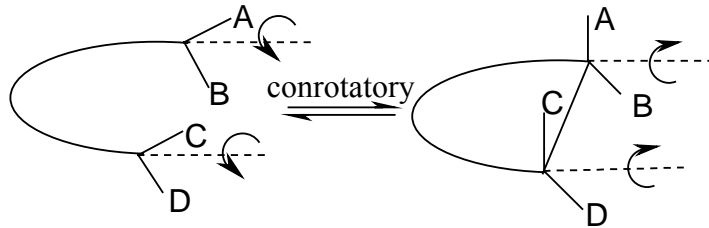
Zincirin uçlarında A, B, C, D gibi farklı gruplar olursa orbitallerin dönüşü takip edilebilir.

İki uçtaki orbitaller zıt yönde dönerse



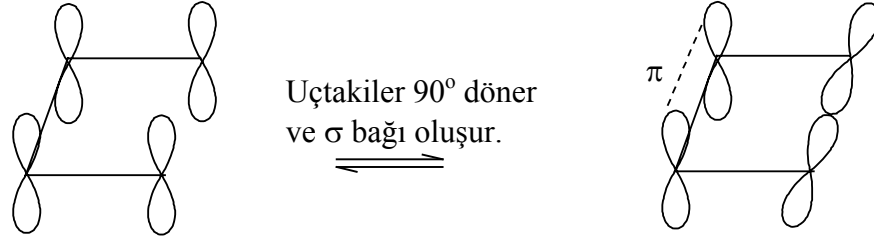
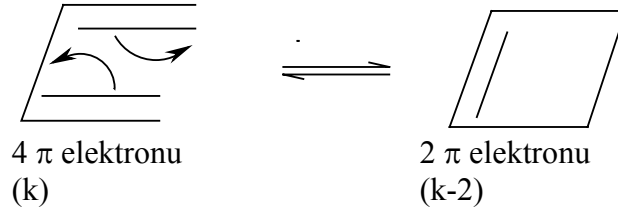
Geçiş konumunda simetri elemanı "simetri düzlemi" dir. Simetri bu düzleme göre korunur.

Orbitaller aynı yönde dönerse:



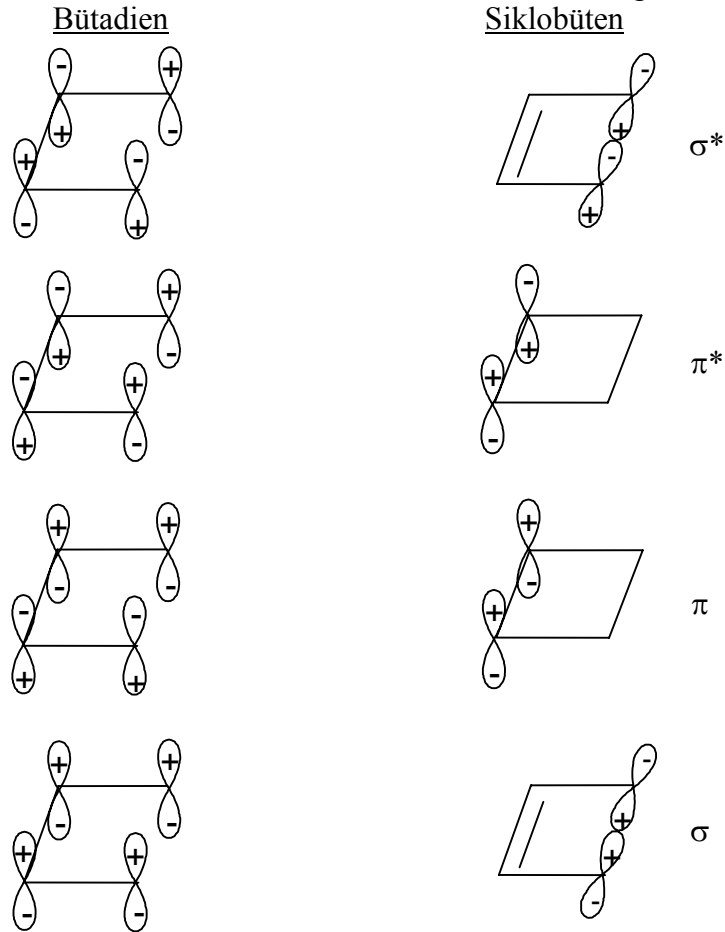
Geçiş konumunda simetri elemanı " C_2 simetri ekseni"dir. Simetri bu eksene göre korunur.

Örnek: Bütadien \rightleftharpoons Siklobüten reaksiyonunu inceleyelim.



σ bağının oluşması veya açılması sırasında orbitallerin ne şekilde döndükleri

bütadien ve siklobüten moleküler orbitallerinin simetrisine bağlıdır.



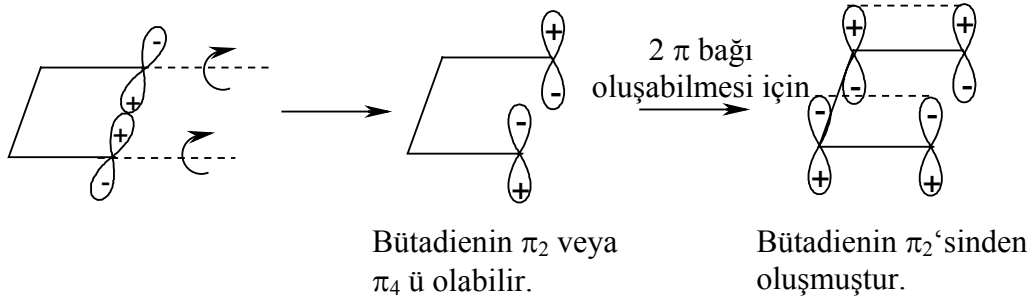
Siklobütendeki σ bağı bütadienin hangi MO'ünden oluşmuştur?

σ bağını açarak bulabiliriz. Bu bağ 2 şekilde açılabilir:

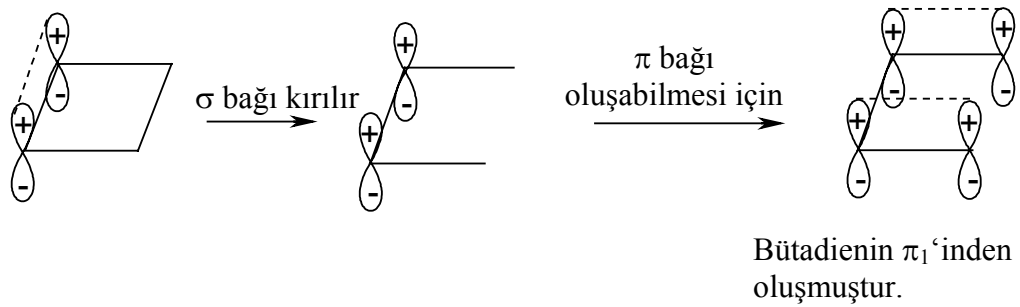
1. Aynı yönde dönerek (conrotatory)

2. Zıt yönde dönerek (disrotatory)

Aynı yönde döndüğünü düşünelim:

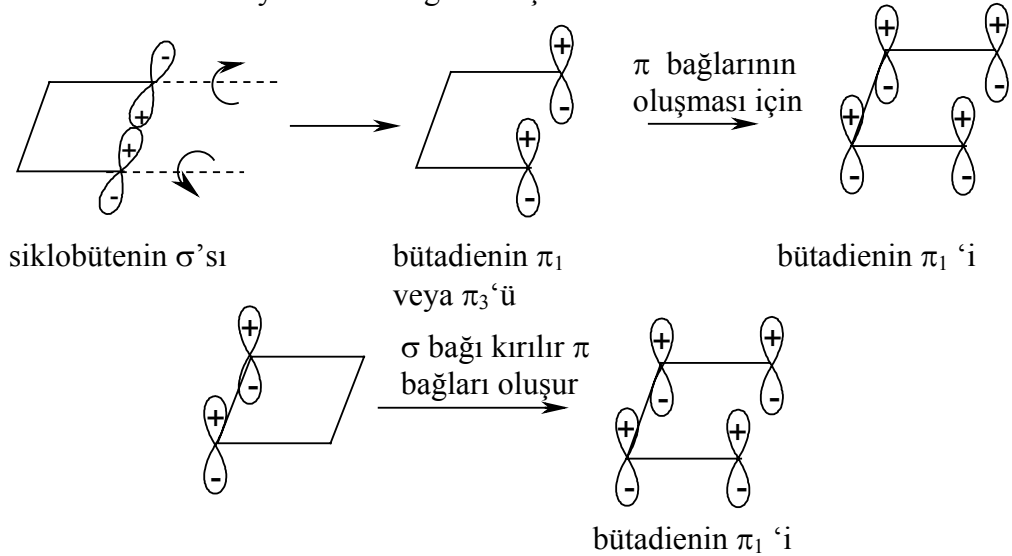


Siklobütendeki π bağı bütadienin hangi MO'nden oluşmuştur?



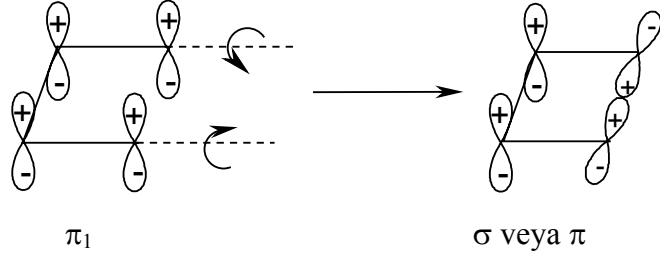
Siklobütenin iki bağ yapıcı orbitali σ ve π , bütadienin bağ yapıcı orbitalleri π_1 ve π_2 den türetilbildiği için bütadien \rightleftharpoons siklobüten reaksiyonu uçtaki orbitallerin aynı yönde dönmeleri ile oluşabilmektedir.

Orbitallerin zıt yönde döndüğünü düşünelim:

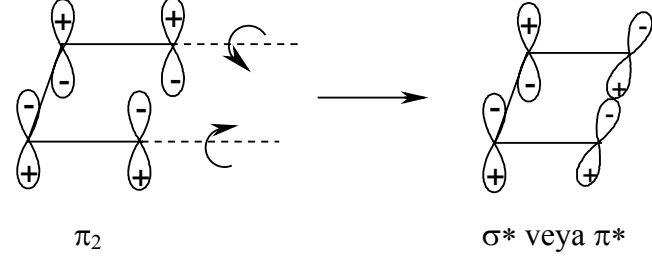


Bütadienin π_1 orbitalinde bulunan 2 elektronun, siklobütenin hem s hem de p bağlarını meydana getirmesi gerekir ki bu imkansızdır. Bütadien \rightleftharpoons siklobüten reaksiyonu uçtaki orbitallerin zıt yönde dönmeleri ile oluşamaz.

Bütadienden siklobütenin oluşumu incelenerek de aynı sonuca varılabilir:



Bütadienin π_1 'i siklobütenin σ veya π 'sini oluşturur.



Bütadienin π_2 'si siklobütenin σ^* veya π^* 'ını oluşturur. Yani bütadienin bağ yapıcı orbitallerinin siklobütenin anti-bağ orbitalleri ile ilişkisi olduğundan zıt yönde dönme ile bu reaksiyon gerçekleşmez.

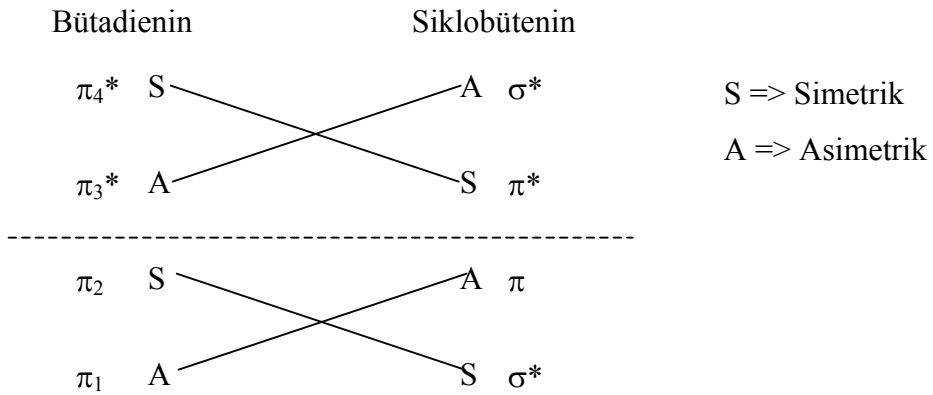
Orbitallerin aynı yönde dönmesi ile reaksiyon gerçekleştiğine göre geçiş konumunda simetri eksenini C_2 eksenidir ve bu elemana göre simetri korunmuştur.

Orbitaller zıt yönde döndüğünde reaksiyon gerçekleşmediğinden simetri düzlemine göre simetri korunmamaktadır.

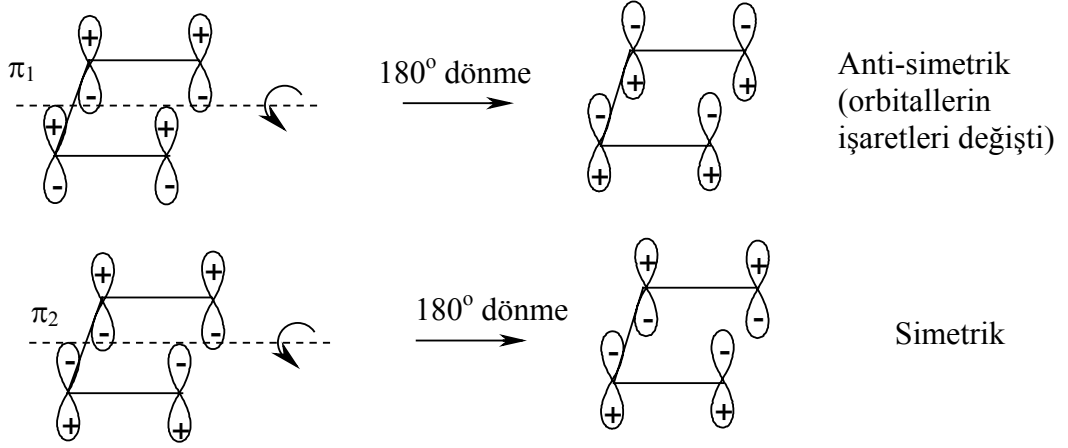
$C_2 \longrightarrow$ aynı yönde dönme

$\sigma \longrightarrow$ zıt yönde dönme

IV.4.1.1. KORELASYON DİYAGRAMLARI

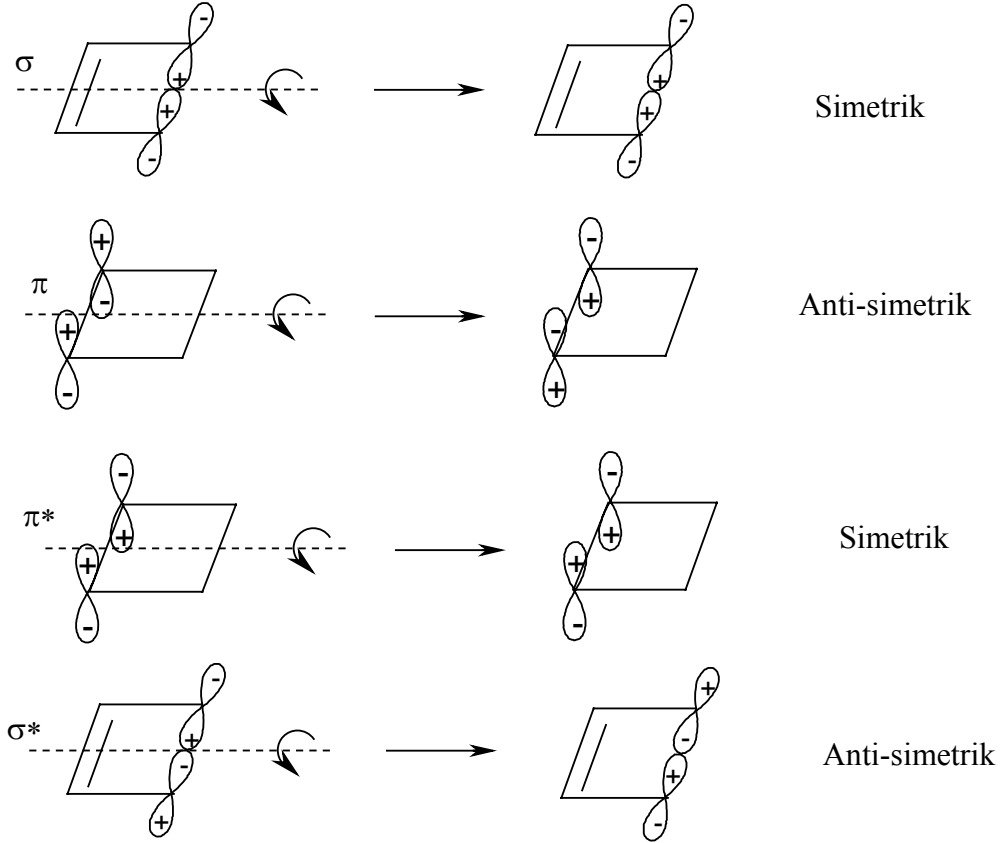


Bütadienin:



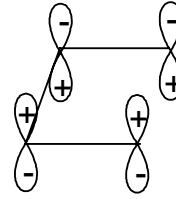
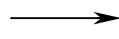
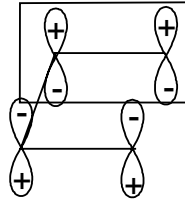
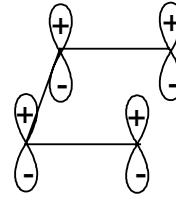
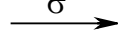
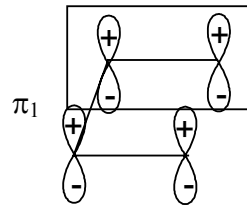
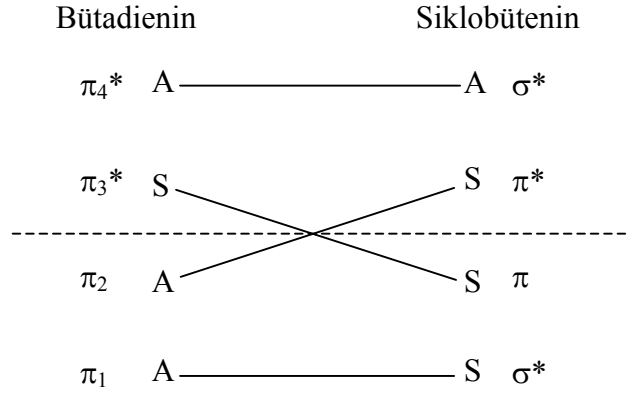
π_3^* ve π_4^* de aynı şekilde A ve S olarak bulunur.

Siklobüten:



Bağ yapıcı orbitaller kendi aralarında, anti-bağ orbitalleri de kendi aralarında ilişki içindedirler. Bu nedenle reaksiyonda C_2 eksenine göre simetri korunmuş demektir.

σ düzlemine göre korelasyon diyagramı:



Bağ yıpıcı orbitaller ile anti bağ orbitalleri arasında ilişki olduğundan düzleme göre simetri korunmamıştır. Düzleme göre simetri orbitallerin zıt yönlerde dönmesini gösterdiğinden reaksiyon bu şekilde gerçekleşir.

Bu reaksiyon C₂ simetrisine göre simetri izinli (symmetry allowed)

σ düzlemine göre simetri yasaklı (symmetry forbidden) dır

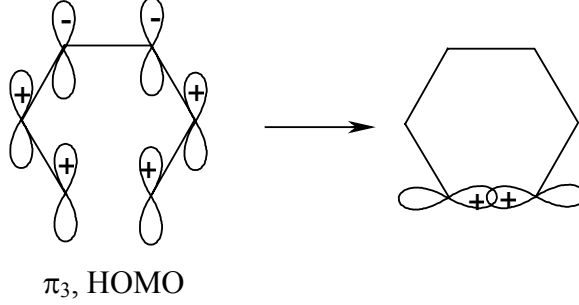
(çok yüksek aktivasyon bariyeri).

IV.4.1.2. HOMO-LUMO METODU

Elektrosiklik reaksiyonlarda orbitallerin hangi yönde dönmeleri ile reaksiyonun oluşacağını anlamak için daha kısa bir yol da sadece HOMO MO'ine bakmaktır. HOMO orbitallerinin uçlarında hangi yönde dönme ile σ bağı oluşuyorsa reaksiyon o yönde dönme ile gerçekleşir.

Bütadien için HOMO π_2 orbitalidir. Bu orbitalin uçlarında zıt yönde dönme olursa σ bağı oluşmaz. σ bağı oluşması için uçtaki orbitallerin aynı yönde dönmesi gerekir. Yani daha önce elde edilen sonuçlara uyar.

Cis-hekza-1, 3, 5-trienin ise σ bağı oluşturabilmesi için:



Uçlardaki orbitallerin zıt yönde dönmeleri gerekir.

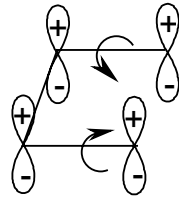
Toplam 4 π elektronu bulunan bütadien => aynı yönde dönme (conrotatory)

Toplam 6 π elektronu bulunan hekzatrien => zıt yönde dönme (disrotatory)

Genel kural:	Normal halde (termik reaksiyonlar)	Uyarılmış halde (fotokimyasal reaksiyonlar)
4n sayıda π elektron	Aynı yönde dönme	Zıt yönde dönme
4n+2 sayıda π elektron	Zıt yönde dönme	Aynı yönde dönme
n = 0, 1, 2, 3,		

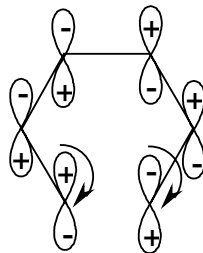
Foto kimyasal reaksiyonlarda maddeler ışık absorblayarak uyarılmış hale geçerler ve HOMO orbitali bir üst enerji seviyesindeki MO haline gelir.

Uyarılmış bütadien HOMO π_3^* MO'ü



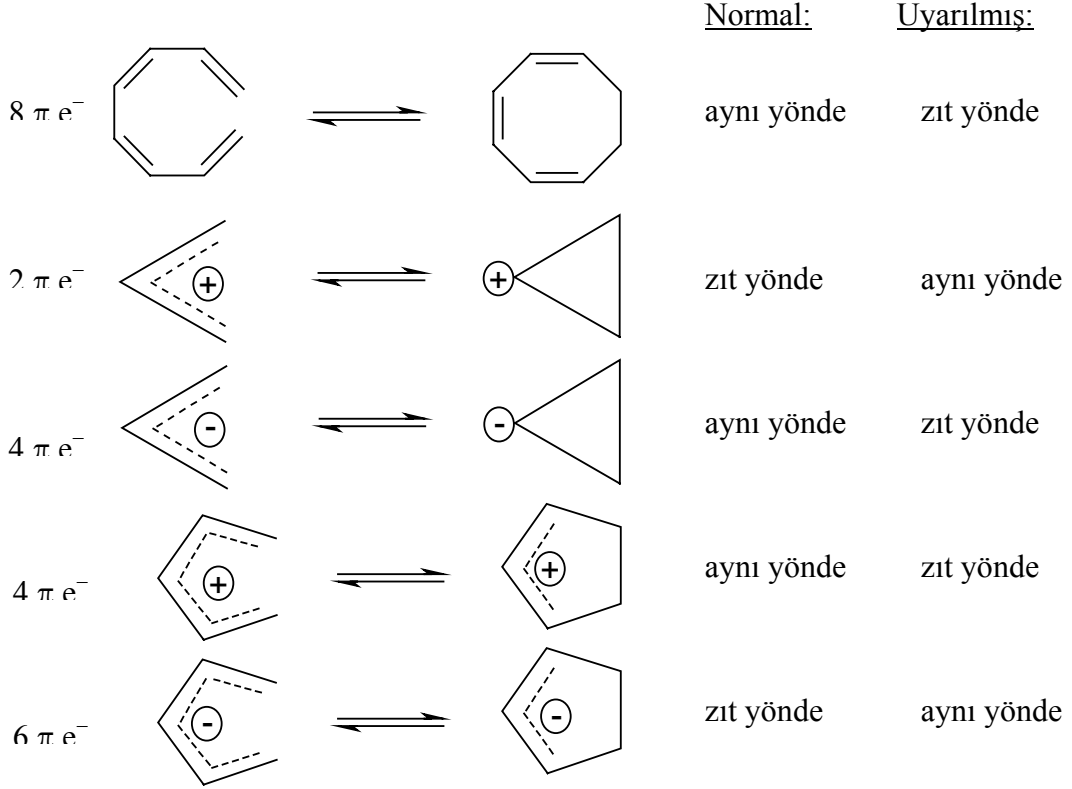
zıt yönde dönme ile σ bağı oluşur

Uyarılmış hekza-trienliler için HOMO π_4^* MO'ü



aynı yönde dönme ile σ bağı oluşturur.

Bazı elektrosiklik reaksiyonlarda orbitallerin dönme yönleri:



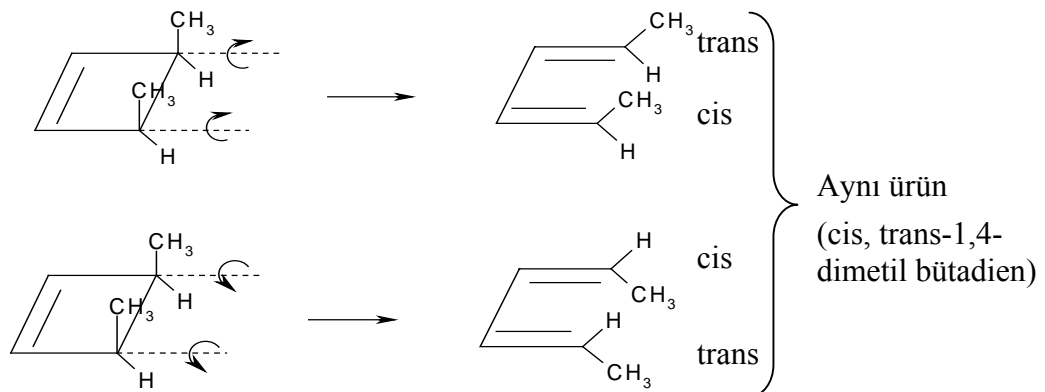
Fotokimyasal reaksiyonu korelasyon diyagramından da takip edebiliriz. Örneğin uyarılmış bütadiende π_3 orbitalinde de elektron bulunduğundan HOMO-LUMO ayırım çizgisi π_3 ile π_4 arasına çıkmıştır. Bu durumda C_2 simetrisi korunmaz, σ simetrisi korunur hale gelir. Yani reaksiyon orbitallerin aynı yönde dönmesi ile değil zıt yönde dönmesi ile oluşabilir.

IV.4.1.3. ÖRNEK UYGULAMALAR

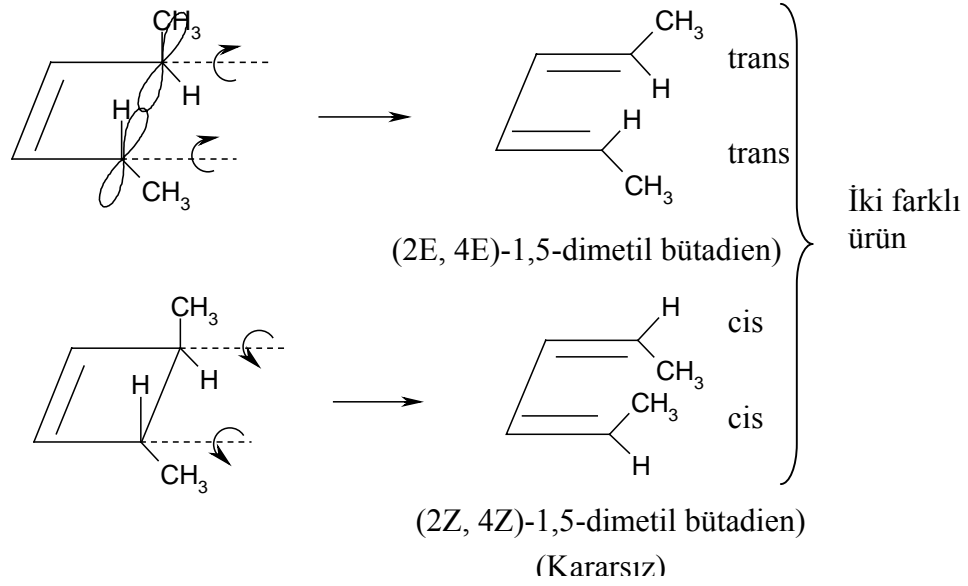
Örnek: cis-siklobütendeki σ bağının açılmasından;

1. orbitallerin ikisi de saat yönünde dönerse hangi ürün oluşur?
2. orbitallerin ikisi de saat yönünün tersine dönerse hangi ürün oluşur?

4π elektron sistemi \Rightarrow conrotatory olmalıdır.

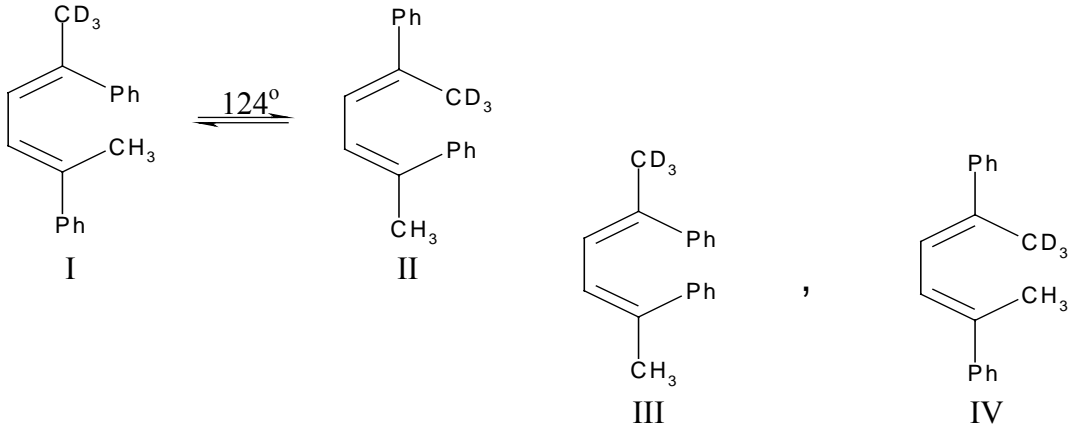


Örnek: trans-dimetil siklobütendeki σ bağının açılması sırasında orbitaller iki şekilde aynı yönde dönerlerse hangi ürünler oluşur?

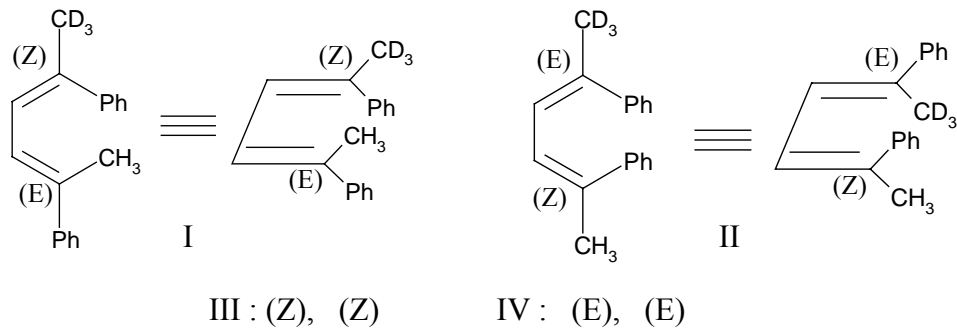


Görüldüğü gibi bu tip reaksiyonlar STEREOSPEŞİFİK reaksiyonlardır. Yani farklı stereo izomerler farklı stereo izomerleri oluşturmuştur.

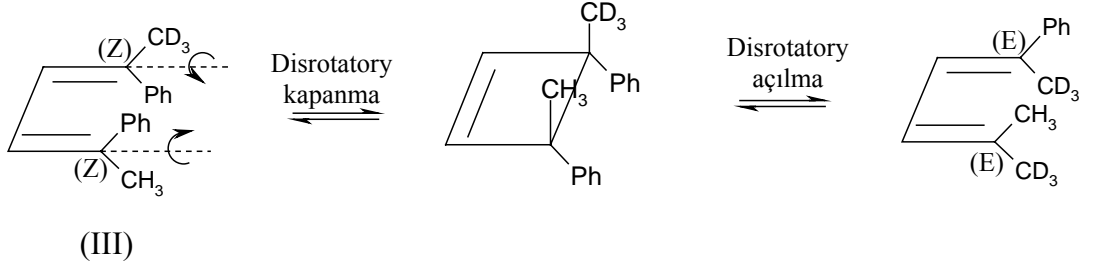
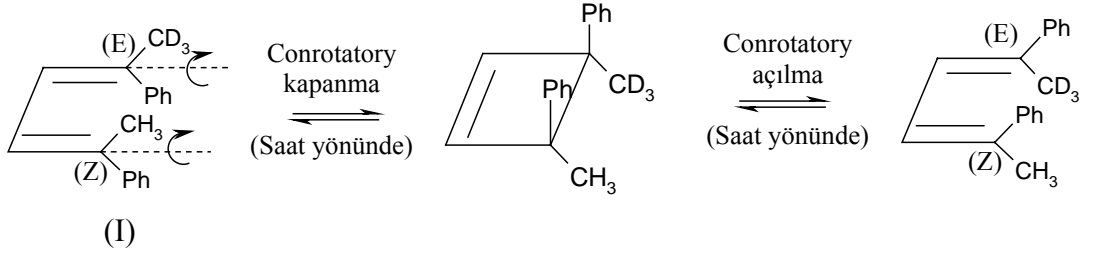
Örnek: Stereo izomerler I ve II birbirine dönüşebilmektedir. 124° de 51 gün sonra her iki izomerinde var olduğu tespit edilmiştir. Ancak III ve IV numaralı izomerler bulunamamıştır. Bu stereospesifik reaksiyon için bir mekanizma öneriniz.



Önce çift bağlarda cis(Z) ve trans (E) tespiti yapılır.

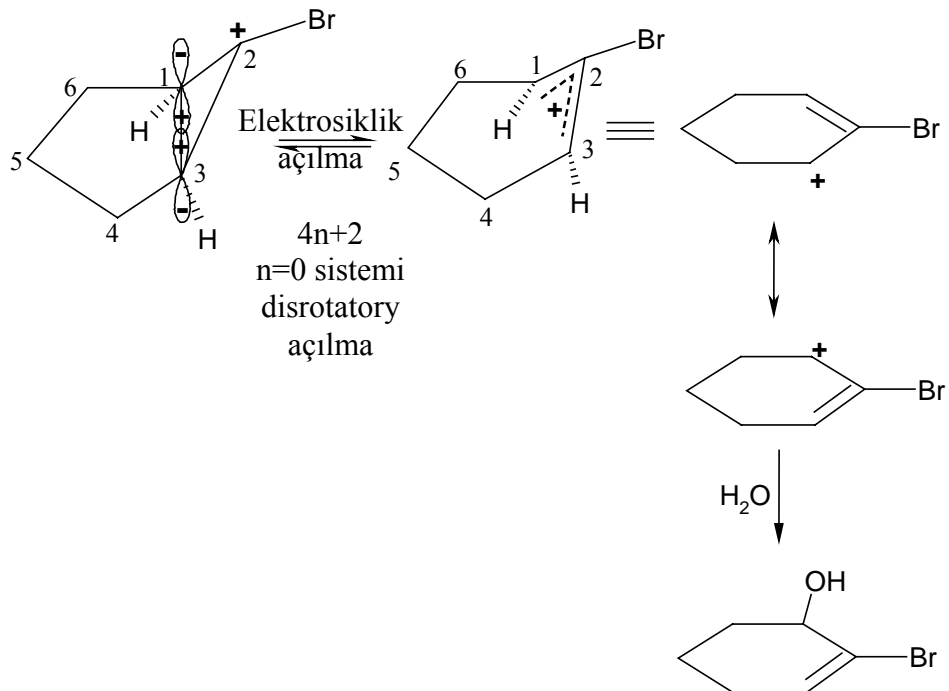
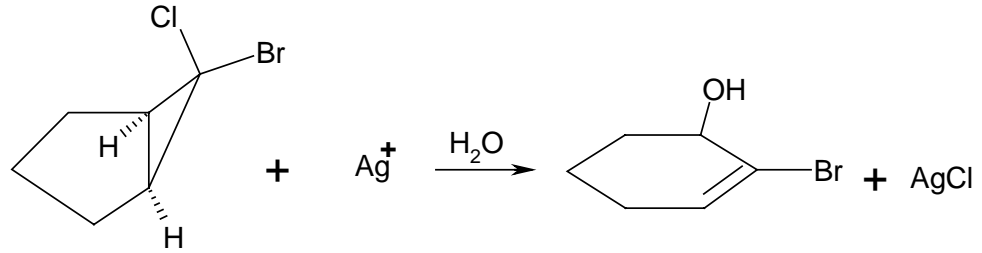


4 π elektronu vardır. Termik bir reaksiyon olduğundan orbitaller aynı yönde dönerek kapanıp tekrar açılmalıdır.

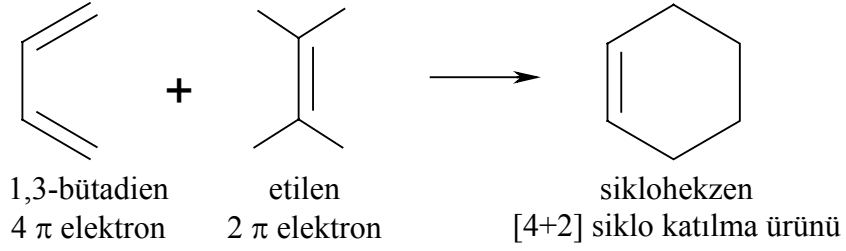


Disrotatory kapanma ve açılma yasaklı olduğu için III ve IV oluşmaz.

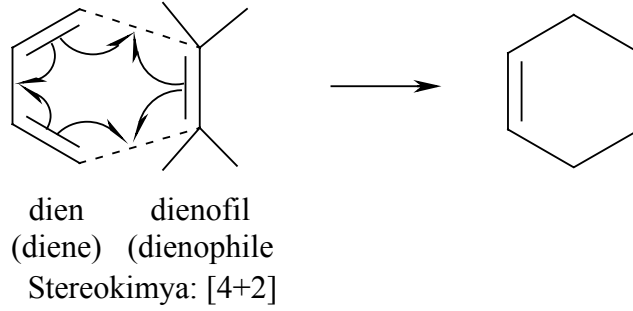
Örnek: aşağıdaki reaksiyonda Woodward-Hoffmann kurallarını kullanarak neler olduğunu gösteriniz.



IV.4.2. SIKLO KATILMA REAKSİYONLARI



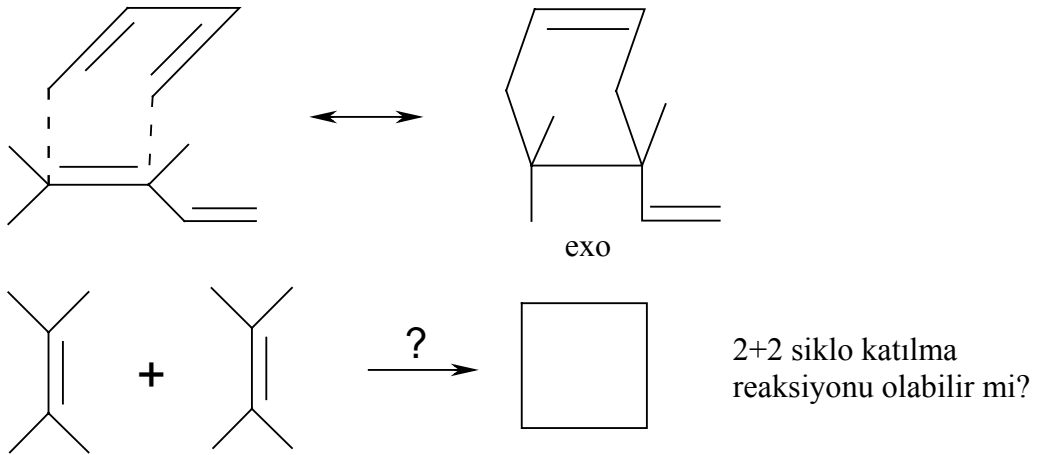
İki doymamış molekül birleşerek halkalı bir yapı oluştururlar. Böyle reaksiyonlara en güzel örnek yukarıdaki Diels-Alder reaksiyonudur. π bağlarının elektronları 2 yeni σ bağı oluştururlar. Bu kolay gerçekleşen bir reaksiyondur; bazen biraz ısı gerekebilir.



1. cis trans

Dien cis konformasyonunda olmalı ki dienofile ulaşabilecek geometriye sahip olabilsin
2. Syn katılması gerçekleşir yani her iki σ bağıda aynı tarafta oluşur. (anti olursa ters taraflarda)
3. endo

Sübstitüentin duruş şeklinin endo ürün vermeye elverişli olması tercih edilir. Yani π bağları birbirine yakın ve paralel ise kararlılık kazandıran bir etkileşim oluşur.

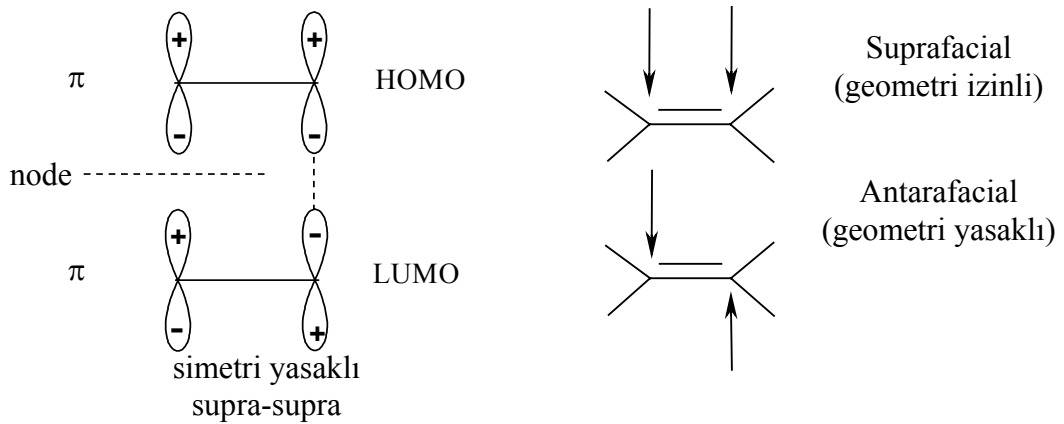


[2+2] siklo katılmasının fotokimyasal olarak kolay gerçekleştiği biliniyor. Ancak termik koşullarda gerçekleşmez. Tek adımda yani “concerted” olamaz. [4+2] ise tek adımlı yani bağ kopması ve bağ oluşumu tek adımda olabiliyor. Şimdi deneysel olarak bilinen bu reaksiyonları MO yöntemleri ile anlamaya çalışalım.

IV.4.2.1. HOMO-LUMO METODU

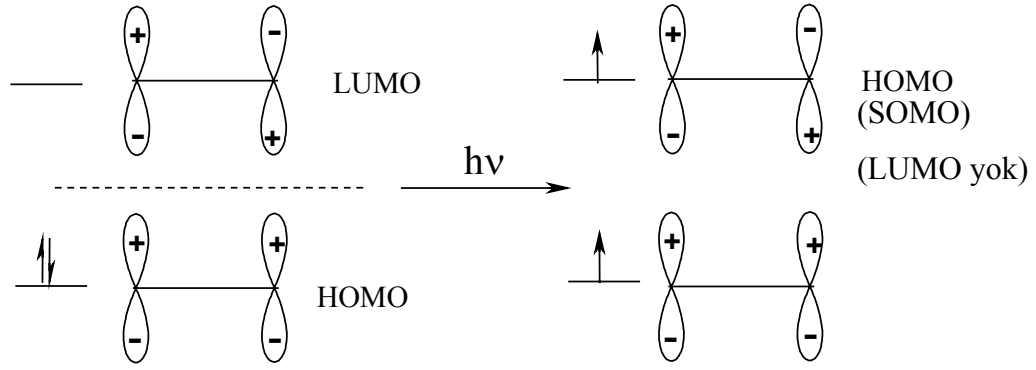
Reaksiyona giren reaktantlardan birinin HOMO’su ile diğerinin LUMO’sunun çakışması incelenir. Orbitalerin çakışmaları sonucu bağ yapıcı σ moleküler orbitalleri elde edilebiliyorsa reaksiyonda simetri korunuyor demektir.

Etilenin dimerleşme reaksiyonu da bu metoda göre incelenirse

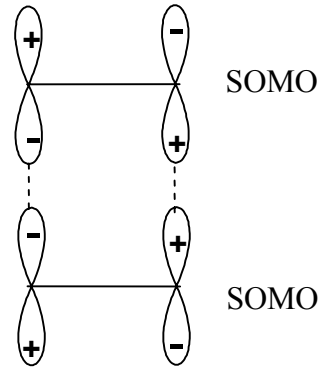


Termik [2+2] reaksiyonu gerçekleşmez! Simetri korunmuyor.

Fotokimyasal reaksiyon:



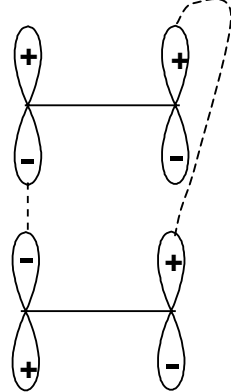
Uyarılmış etilenin HOMO'sunda tek elektron bulunur. Bu gibi uyarılmış ve radikalik durumlarda oluşan tek elektron bulunduran orbitallere SOMO (Single Occupied Molecular Orbital) denir ve bu orbitaller etkileşerek yeni moleküler orbitalleri oluştururlar.



Simetri izinli supra-supra

Fotokimyasal reaksiyonda bağ-yapıcı σ MO'leri oluşabildiği için simetri korunmuştur. Her iki orbital de aynı yönde bağ oluşturabildiklerinden reaksiyon supra-supra olarak gerçekleşir.

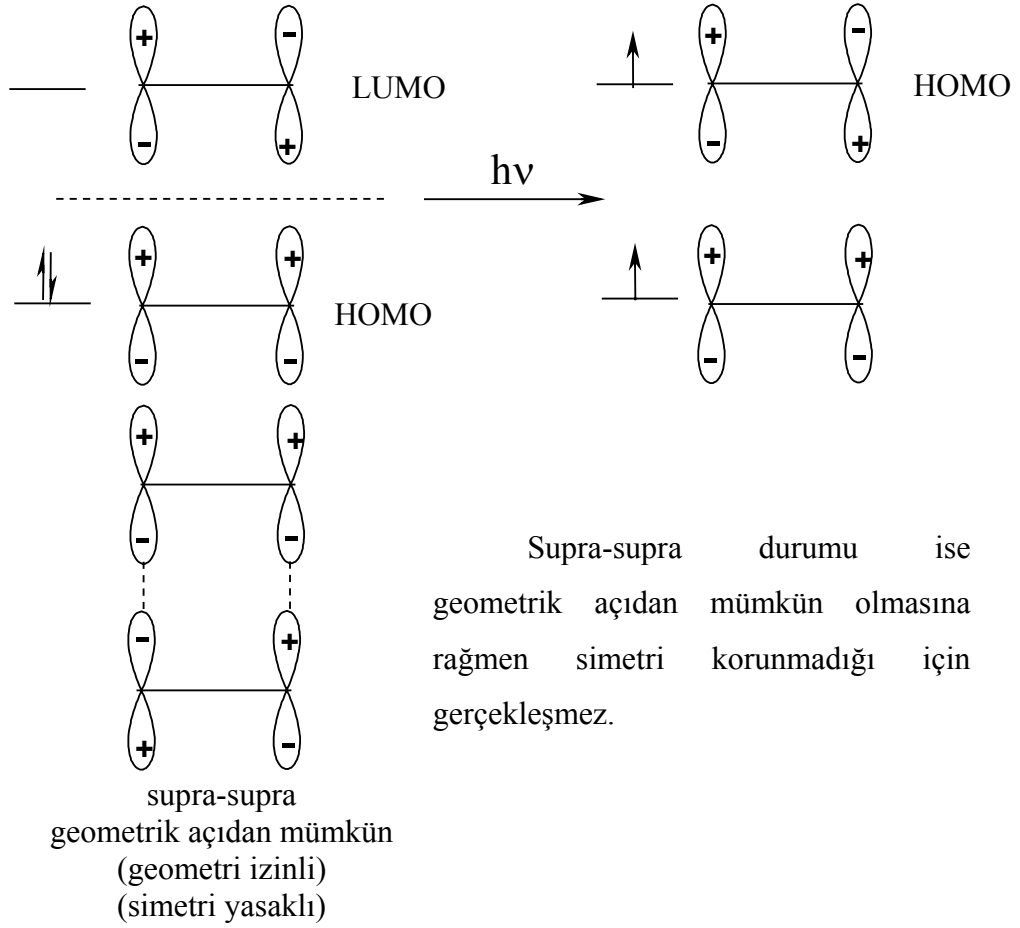
Termik reaksiyonda ise:



supra-antara (simetri izinli)

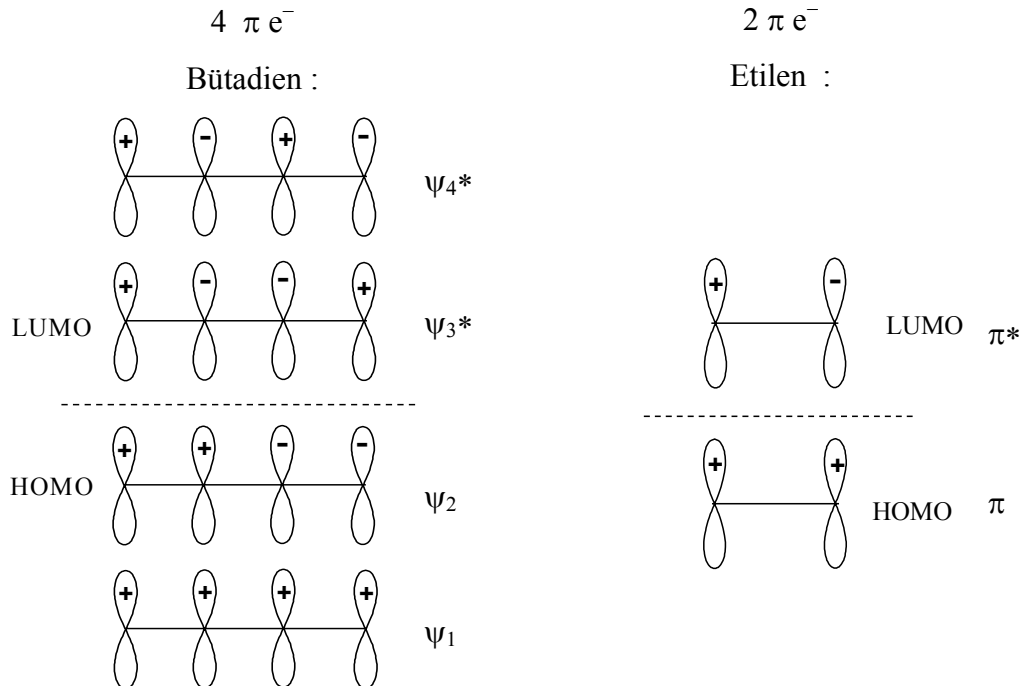
geometrik açıdan imkansız (geometri yasaklı)

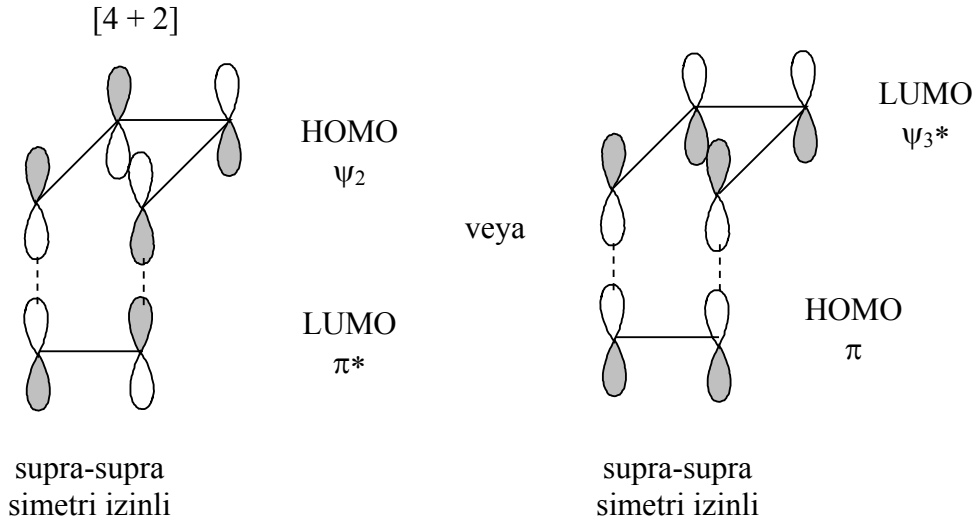
Bağ-yapıcı s MO'lerin oluşabilmesi için p orbitallerinden birinin dönerek yön değiştirmesi (antarafacial) gereklidir. Ancak o zaman orbital simetrisi korunur ve reaksiyon gerçekleşir. Ancak molekülün geometrisi buna izin vermeyeceğinden böyle bir reaksiyon gerçekleşemez.



Sonuç olarak etilenin dimerleşmesi termik koşullarda gerçekleşmez. Sadece fotokimyasal olarak ve supra-supra, veya antara-antara olarak oluşabilir çünkü bu durumlarda hem simetri korunur hem geometrik olarak mümkün olur.

[4+2] Diels-Alder reaksiyonunda ise tam tersi durum geçerlidir.





Siklo katılma reaksiyonları için genel kural:

$i + j$	<u>Termik reaksiyon</u>	<u>Fotokimyasal</u>
4n [2+2]	supra-supra	supra-supra
	antara-antara	antara-antara
4n+2 [4+2]	supra-supra	supra-antara
	antara-antara	antara-supra

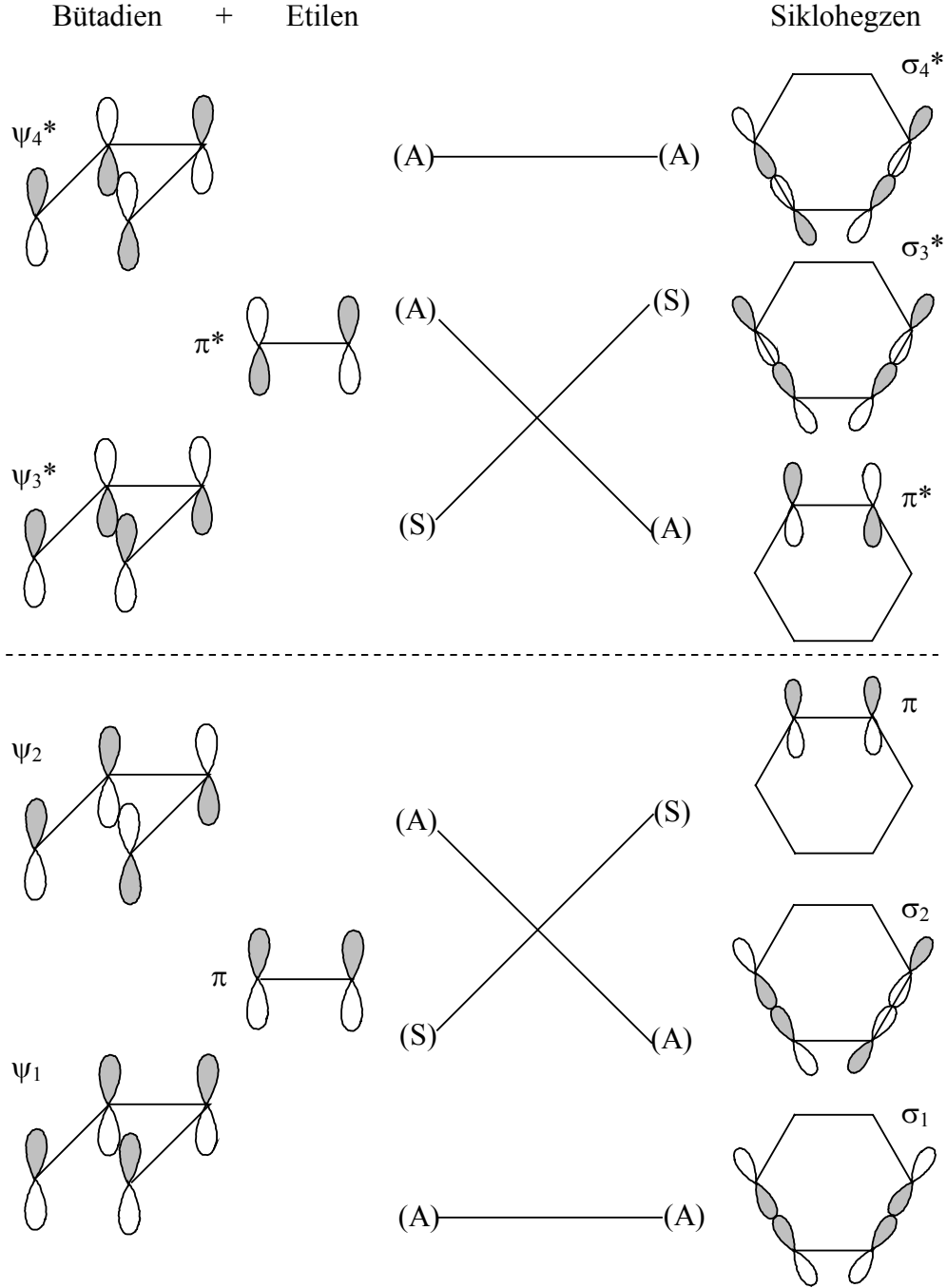
Örneğin etilenin dimerleşmesi için $i + j = 2 + 2 = 4$ 'tür.

$i + j = 4n \Rightarrow n = 1$ 'dir. Simetrinin korunması için dimerleşmenin supra-antara şekilde olması gerekir. Supra-supra veya antara-antara katılmalar ancak fotokimyasal reaksiyonlar için geçerlidir.

IV.4.2.2. KORELASYON DİYAGRAMLARI

Supra-supra katılma reaksiyonlarında düzleme göre simetri korunmuş ise reaksiyon gerçekleşebilir. Bunu anlamak için korelasyon diyagramı çizilir.

[4 + 2] için korelasyon diyagramı:



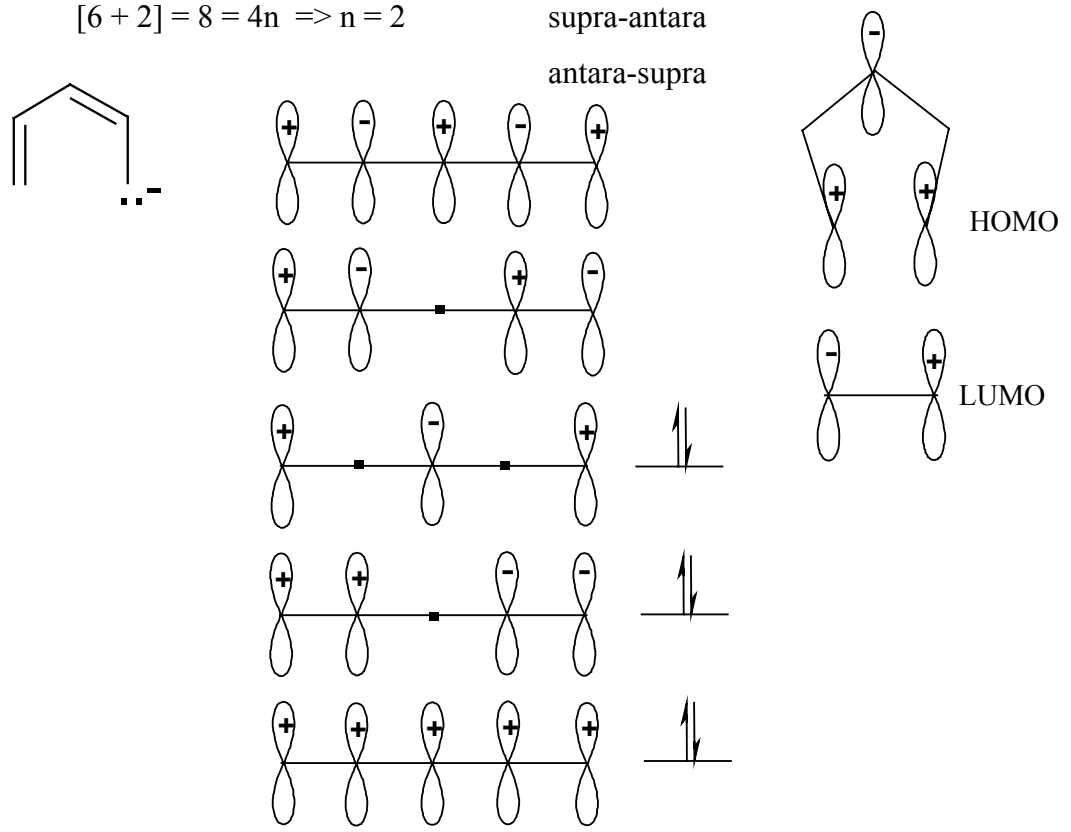
Diyagramda bağ yapıcı orbitallerle anti-bağ orbitallerinin ilişkisi olmadığından düzleme göre simetri korunmuş demektir. Yani reaksiyon supra-upra şeklinde olabilir.

IV.4.2.3. ÖRNEK UYGULAMALAR

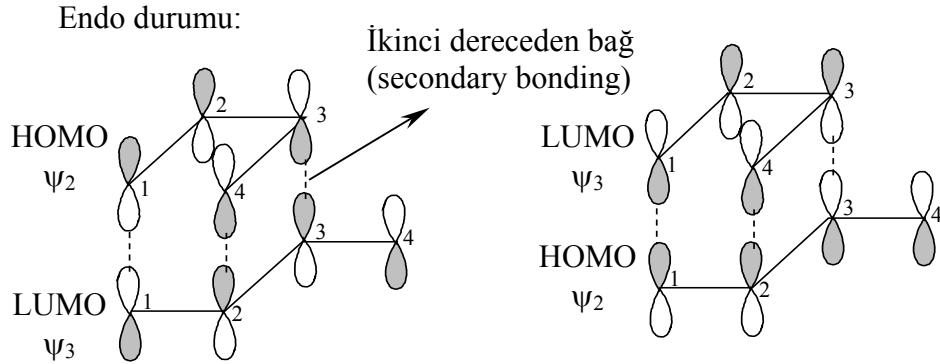
Örnek: Verilen moleküler orbitalleri kullanarak

Pentadienil anyonu + etilen \longrightarrow sikloheptenil anyonu

reaksiyonunun ne şekilde gerçekleşeceğini belirtiniz.

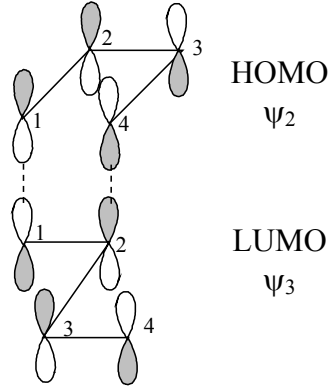


Örnek: Woodward ve Hoffmann'ın deyişi ile $[4 + 2]$ Diels-alder reaksiyonunda "ikincil" orbital simetrisi etkisinden dolayı endo ürün oluşur. Deneysel olarak da kanıtlanmış bu etkinin ne olduğunu cis ve trans bütadienin $[4 + 2]$ Katılma reaksiyonundaki orbitallerini inceleyerek açıklayınız.



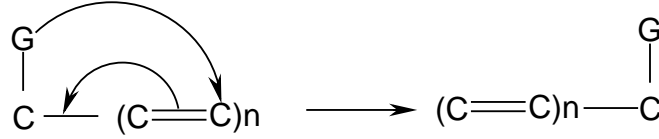
3. atomların orbitalleri arasında da orbitallerin simetrisi bağ yapmaya uygundur. Gerçekte böyle bir bağ oluşmamasına rağmen orbitallerin bağ yapacakmış gibi etkileşebilmesi molekülün enerjisini düşürerek karalılık kazandırır.

Exo durumu:



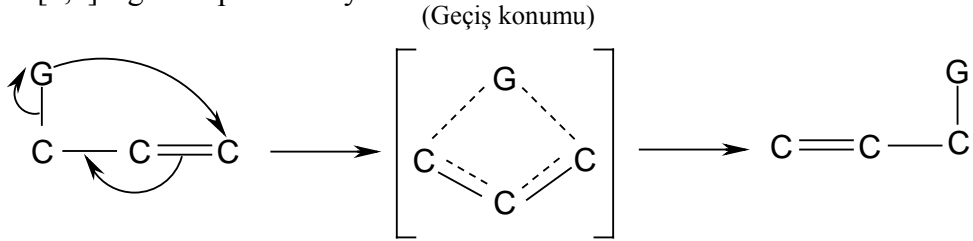
3. atomların orbitalleri çok uzak olduğu için etkileşemezler.

IV.4.3. SİGMATROPİK REAKSİYONLAR

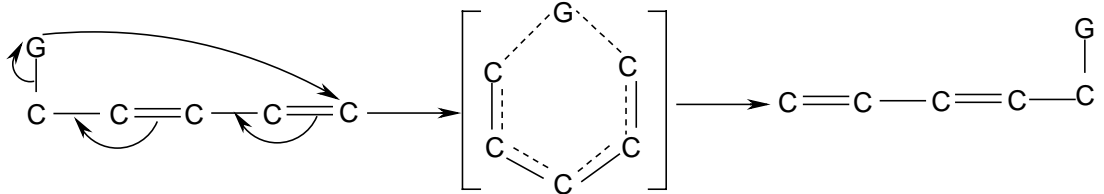


Bir grup, s bağı ile birlikte bir p sisteminde yer değiştirir. Bu esnada p bağları da kayarak yer değiştirir.

[1,3] sigmatropik reaksiyon

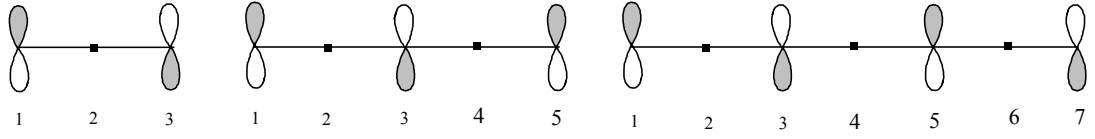


[1,5] sigmatropik reaksiyon



Bağlanmanın geçiş konumunda G atomunun veya serbest radikalinin bir orbitali ile alilik serbest radikalinin (yani π sisteminin) bir orbitali arasında gerçekleştiği düşünülür. Bunun olabilmesi için her birinin HOMO orbitallerinin çakışması gerekir. Her bir HOMO bir elektron içerdiğinden çakışarak elektronların çiftleşmesi sağlanır.

Alilik radikallerin HOMO orbitalleri π merkezi sayısına bağlı olacaktır.



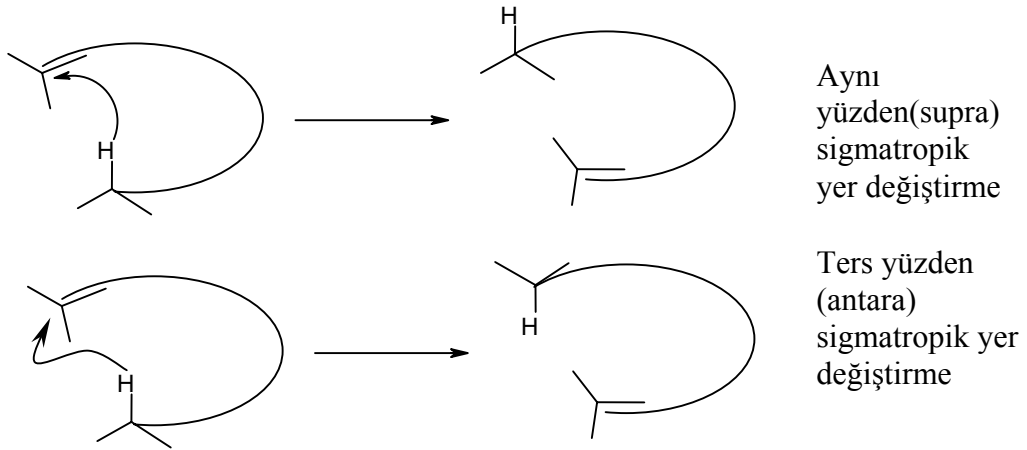
Hareket eden grup G π sisteminin bir ucundan diğer ucuna geçeceği için uçlardaki orbitaller önemlidir. Uç orbitallerin simetrisi ise $3 \rightarrow 5 \rightarrow 7$ sayısına göre değişmektedir.

Yer değiştiren grubun HOMO'su ise bu grubun ne tip bir grup olduğuna bağlıdır.

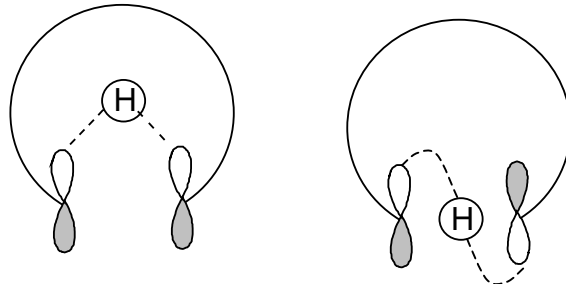
H \Rightarrow s orbitali

-CH₃ \Rightarrow p orbitali

IV.4.3.1. HİDROJEN KAYMASI



Geçiş konumunda H'in s orbitali alkenin uçlarındaki p orbitalleri ile çakışarak üç merkezli bağlanmalar oluşturur.



H kaymasının aynı yüzden mi yoksa ters yüzden mi olacağını uçlarda bulunan p orbitallerinin simetrisi belirler.

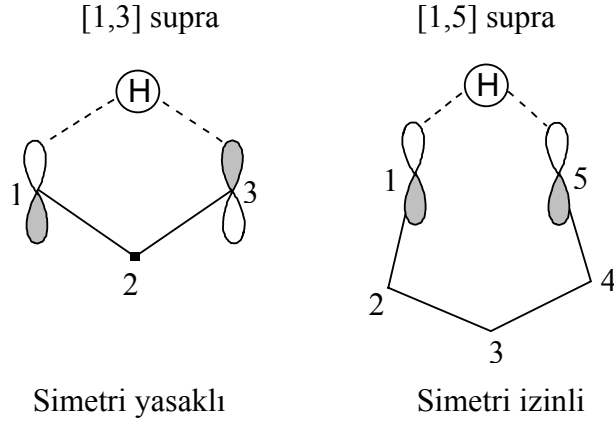
Uçlardaki orbitaller aynı fazda iseler aynı yüzden kayma gerçekleşir ve simetri korunur (simetri izinli).

Farklı fazda iseler, ancak ters yüzden kayma ile simetri korunur.

Sigmatropik reaksiyonun gerçekten meydana gelebilmesi için yalnızca simetrisinin korunması yeterli değildir. Moleküldeki geometrik koşullar da kaymanın oluşumu için elverişli olmalıdır.

[1,3] ve [1,5] antara kaymaları çok zor gerçekleşir çünkü antara kayması olabilmesi için π sisteminin bükülerek düzlemsel durumunun bozulması gerekir ancak bu durumda π elektronlarının delokalizasyonu olamayacağından kararlılık azalır.

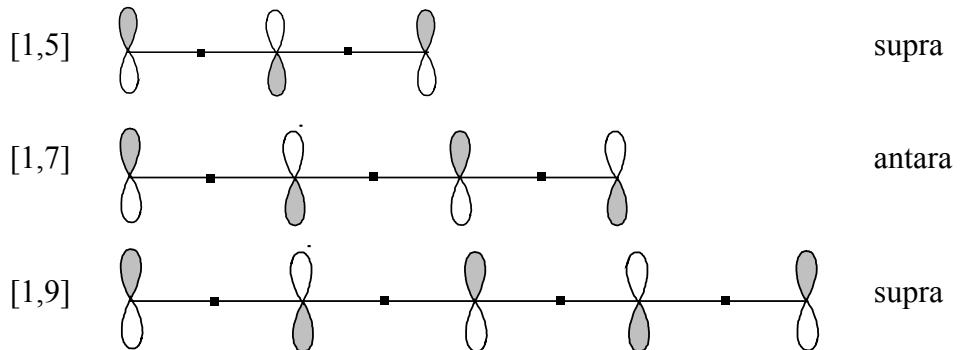
[1,3] ve [1,5] kaymalar geometrik kısıtlamalardan dolayı antara gerçekleşmeyeceğinden yalnızca supra olarak gerçekleşme şansları vardır.



Şekillerde görüldüğü gibi [1,3] supra H kaymasında simetri korunmaz. Antara olarak da geometri izin vermediğinden [1,3] H kayması gerçekleşemez.

[1,5] H kaymaları ise çok sık rastlanan durumlardır. Şekilde görüldüğü gibi supra reaksiyonla simetri korunur ve geometrik bir sınırlama da olmadığı için reaksiyon kolayca gerçekleşir.

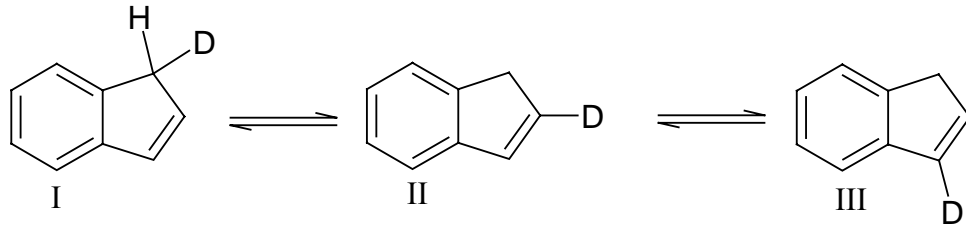
5'ten daha fazla π merkezleri olan sistemlerde antara kaymalar da gerçekleşebilir çünkü geometrik kısıtlamalar ortadan kalkmıştır. Yani sadece simetri kısıtlamalarına göre reaksiyon supra veya antara olarak gerçekleşebilir.



Fotokimyasal reaksiyonlarda diğer perisiklik reaksiyonlarda da olduğu gibi normal koşullarda oluşanın tam tersi bir durum beklenir.

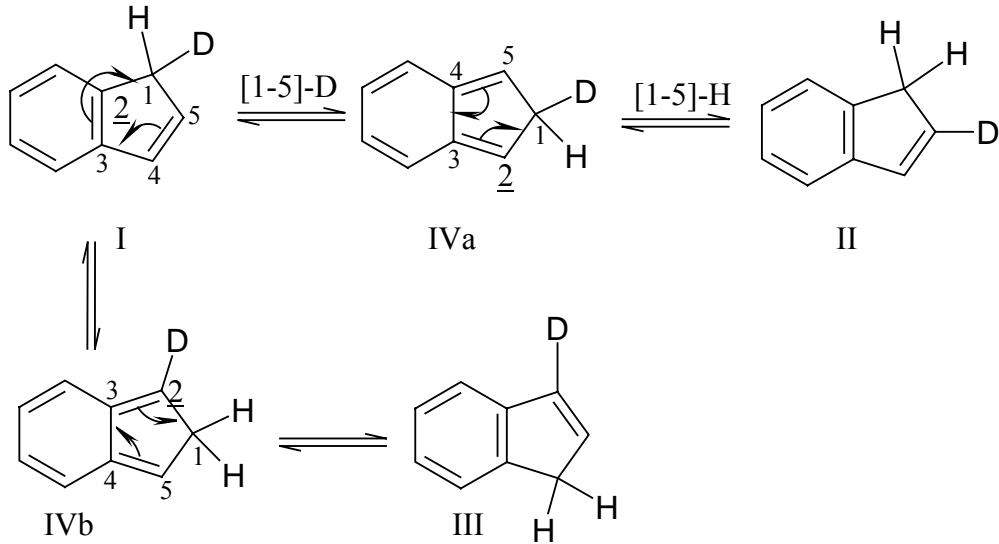
[1,3] H kaymasının oluşmadığı onun yerine [1,5] kaymasının tercih edildiği birçok durumda gözlenmiştir. Aşağıdaki örnek de bu durumu göstermektedir.

Örnek: Aşağıdaki reaksiyonda I numaralı bileşiğin ısıtılması -D etiketinin üç aromatik olmayan karbon üzerinde dolaştığını göstermiştir. II ve III numaralı bileşiklerin oluşumu için bir mekanizma öneriniz.



[1,3] H veya D kayması ile II'nin oluşması imkansız olduğundan böyle bir kaymanın olmadığı diğer birçok reaksiyonlar gibi burada da gözlenmektedir.

[1,5] oluşabilmesi için benzen halkasının iki karbonunu da dahil ederek sayarsak [1,5] D kaymasından önce kararsız aromatik olmayan bir ara ürün oluşur. (IV a) ve ardından II'ye dönüşür.

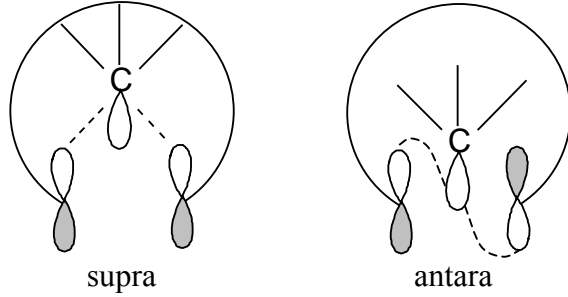


Benzer şekilde I'den önce [1,5] – H kayması olursa kararsız IVb ara ürünü ve ardından yine [1,5] – H kayması olduğunda III elde edilir.

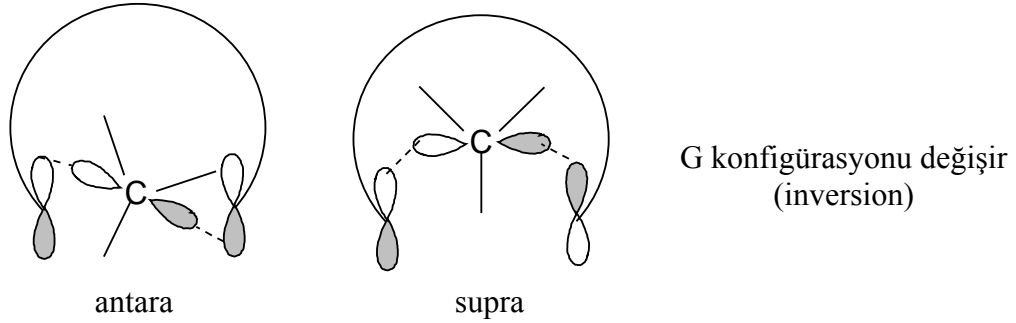
IV.4.3.2. METİL KAYMASI

-CH₃ grubunun p orbitali 2 farklı şekilde π sistemi ile bağ oluşturabilir.

1. durum: p orbitalinin tek lobu ile bağlanma gerçekleşirse.



2. durum: p orbitalinin iki lobu ile bağlanma gerçekleşirse.

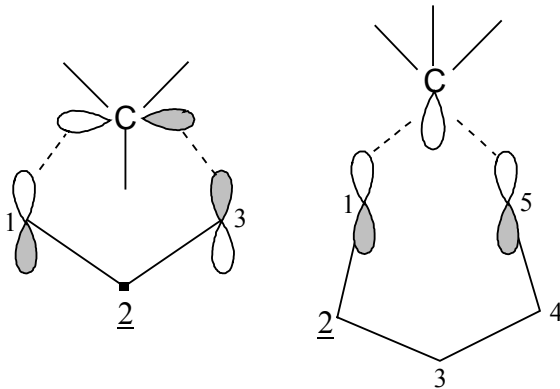


-CH₃ grubu p orbitalinin tek lobu bağ yaparken (hem supra hem antara durumlarda) bağlanma karbon atomunun aynı yüzünden olacağından C konfigürasyonu değişmez (retention).

-CH₃ grubunun p orbitalinin iki lobu ile de bağ yapıyorsa bu loblar C'un zıt yüzlerinde olduğundan C atomunun konfigürasyonu değişir (inversion).

Yani $R \longrightarrow S$ veya $S \longrightarrow R$ olur.

[1,3] ve [1,5] C kaymalarında da π sisteminin geometrisi antara kaymayı engeller. Sadece supra kayma olabilir.

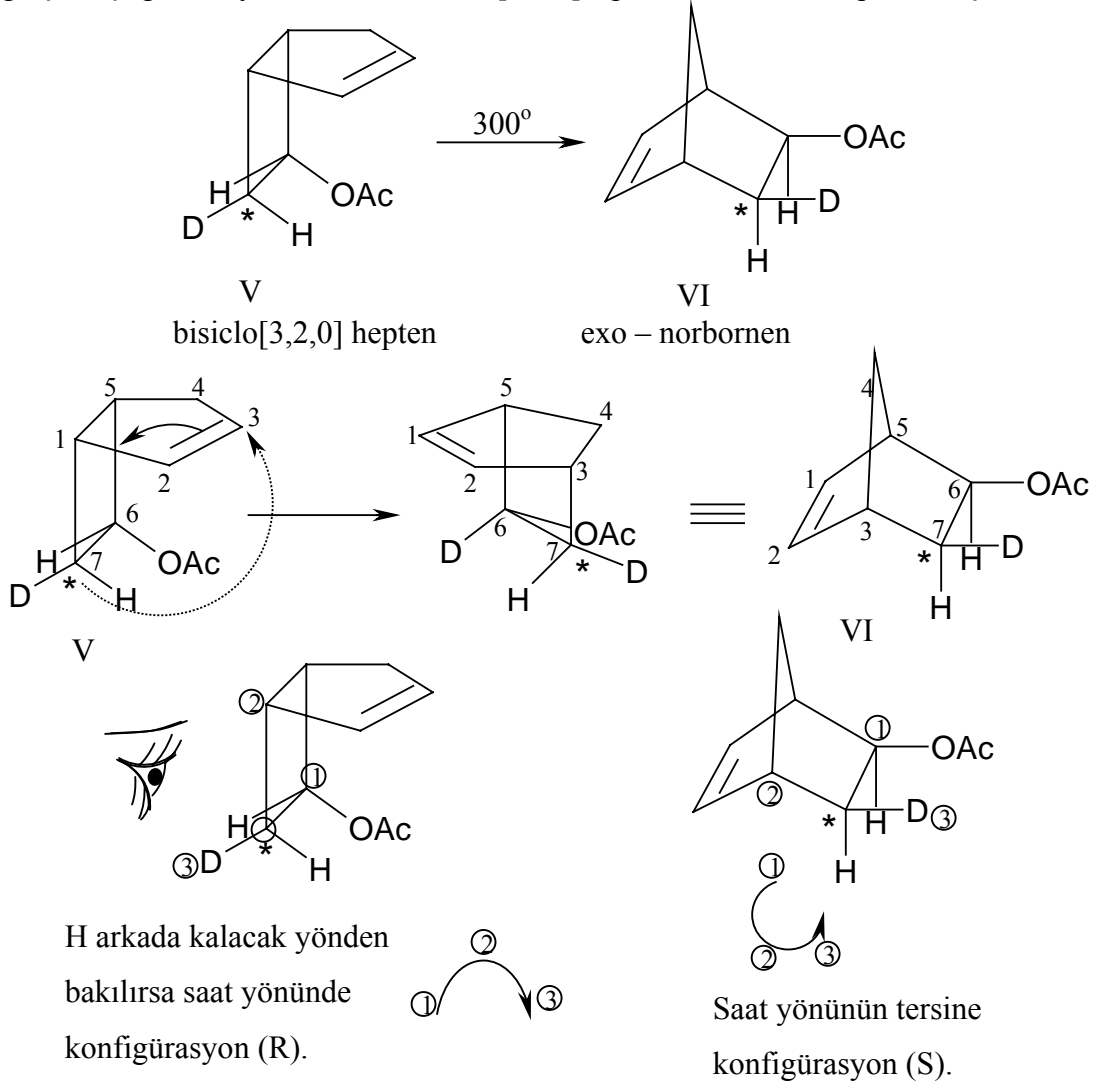


[1,3] - C
inversion

[1,5] - C
retention

[1,3]-C kaymasının "inversion" ile [1,5]-C kaymasının "retention" ile olacağını tahmin edebiliriz (tek loblu).

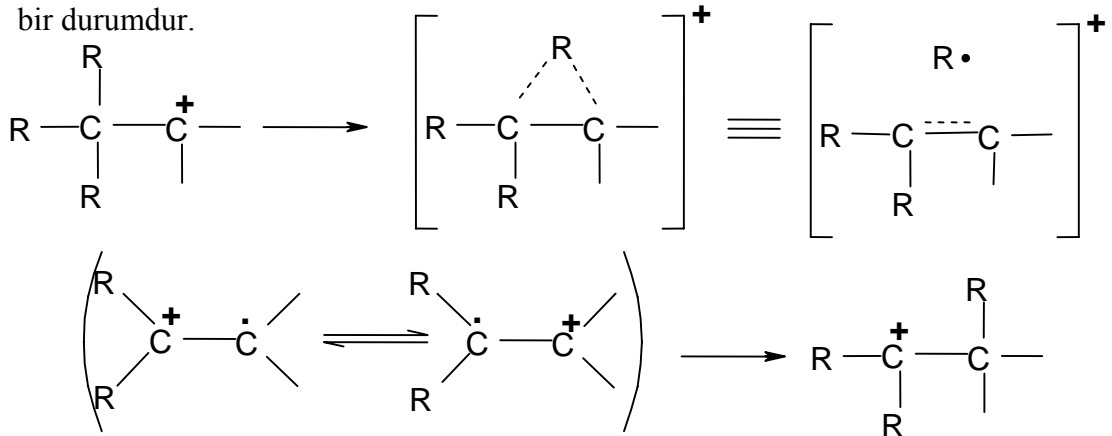
1968 yılında Jerome Berson tarafından [1,3] – C kaymasının inversiyon ile gerçekleştiği döteryum etiketli bisiklo [3.2.0]hepten kullanılarak ispatlanmıştır.



Başlangıçta R konfigürasyonunda olan kiral merkez [1,3] – C kaymasından sonra S e dönüşmüştür. Bu da kayma sırasında inversiyon olduğunu gösterir.

IV.4.3.3. ÖRNEK UYGULAMALAR

Örnek: Karbonyum iyonunun 1,2-alkil kayması yaptığı yaygın olarak bilinen bir durumdur.

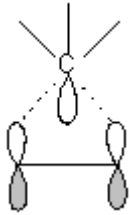
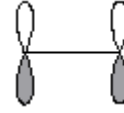


Bu yer değiştirme olayını orbital simetrisi kullanarak tartışalım.

Bu olayın kolayca gerçekleşmesi simetri izinli olduğunu gsterir.

R. serbest radikalinin p orbitali π -sistemi orbitalleri ile çakışmalıdır.

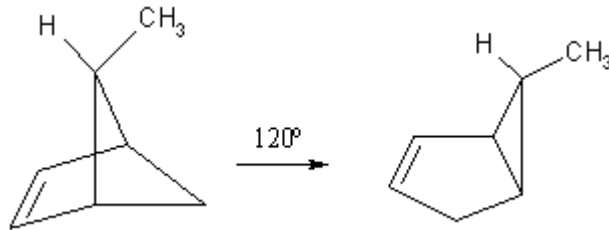
Buradaki π -sistemi alil radikali değil vinil radikal katyonudur (yani etilenin bir elektron vermiş durumu). Bu sebeple HOMO etilen



supra

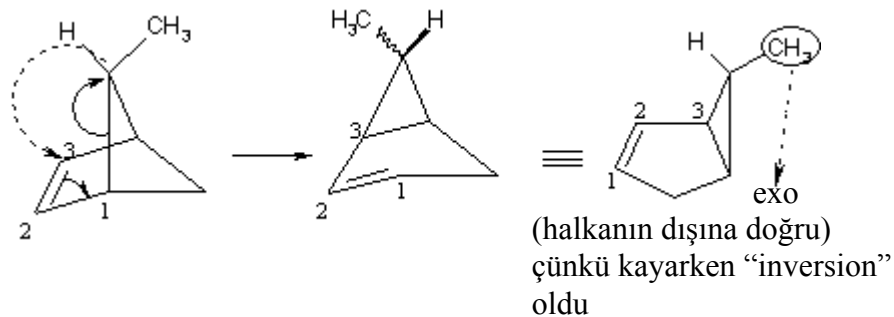
[1,2] – C kayması supra olarak gerçekleşmeli ve yer değiştiren –R grubunda kiral merkez varsa konfigürasyon değişmemelidir

Örnek:

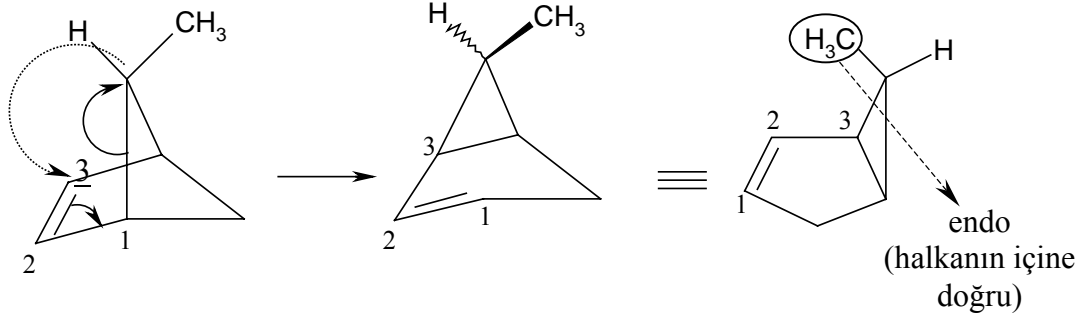


Bu reaksiyonda oluşan ürün orbital simetrisi kuralları ile açıklanabilir. Ne çeşit bir reaksiyon olduğunu gsterelim.

[1,3] – C kayması olduğuna göre “inversion” olmalıdır.



Eğer “retention” olsaydı kayma sırasında grupların yerleri değişmezdi. Yani

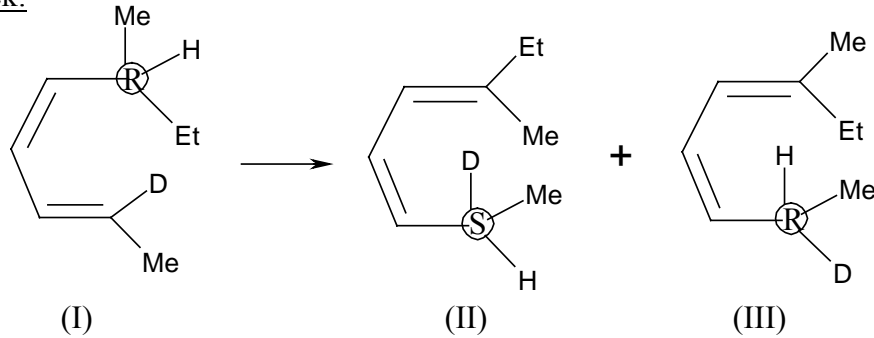


“retention” ile reaksiyon gerçekleşse idi endo ürün oluşması gerekirdi ama exo ürün oluşmaktadır. Bu da “inversion” olduğunu gösterir. Orbital simetrisi de [1,3]-C kaymasının “inversion” ile olacağını öngörmektedir. (Not: Burada kayan merkez kiral olmadığı için R ve S bulunmaz. Bu nedenle reaksiyon stereospesifik değil regiospesiftir.)

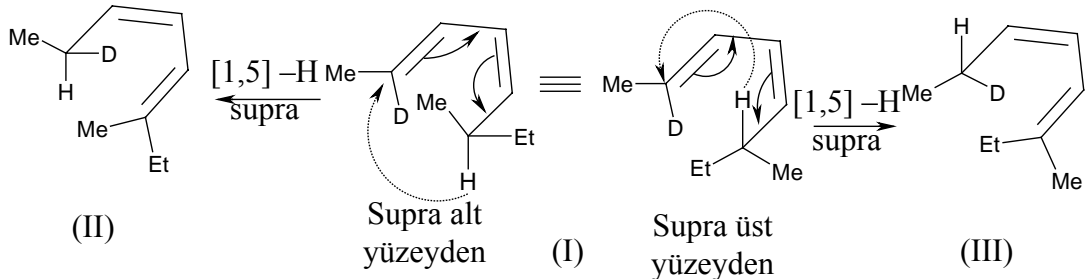
-CH₃ kaymalarında reaksiyonun nasıl olduğunu kolay tespit edebilmek için, kayan merkez kiral ise:

- Reaktan ve ürünlerde bu merkezin konfigürasyonu bulunur
- Eger R S veya S R değişmiş ise “inversion” olmuştur.
- “Inversion” varsa [1,3] veya [1,7] kaymaları aranır.
- Konfigürasyon aynı kalmış ise “retention” olmuştur.
- “Retention” varsa [1,2], [1,5] veya [1,9] kaymaları aranır.

Örnek:



Ne türden bir reaksiyon olduğunu gösterelim.



[1,5]-H transferi trigonal planar yapının hem alt hem üst yüzeyinden supra olarak gerçekleşebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Lowe, J. P.: “Quantum Chemistry”, *Academic Press*, New York, **(1978)**
- [2] Carey, F. A.; Sunderberg, R. J.: “Advanced Organic Chemistry: Part A”, *Plenum Press*, New York, **(1984)**
- [3] Lowry, T. H.; Richardson, K. S.: “Mechanism and Theory in Organic Chemistry” *Harper and Row*, publishers, New York, **(1981)**
- [4] Rauk, A.: “Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry”, *John Wiley and Sons, Inc.* New York, **(1994)**
- [5] Çınar, Z.: “Kuantum Kimyası”, İstanbul, **(1988)**
- [6] Sankararaman, S.: “Pericyclic Reactions – A Textbook”, WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, **(2005)**
- [7] Woodward, R. B.; Hoffmann, R.: “The conservation of Orbital Symmetry”, *Verlag Chemie GmbH Academic Press Inc.*, Germany, **(1971)**